



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE
COBALTITAS

MARLUCE PEREIRA OLIVEIRA

São Cristóvão - SE
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE
COBALTITAS

MARLUCE PEREIRA OLIVEIRA

Tese de Doutorado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque

São Cristóvão - SE
2016

ATA

Dedico este trabalho a Deus e a minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus e a toda minha família: meu pai (*in memoriam*), irmãos, sobrinhos, tios, primos, avós e principalmente, minha mãe, Ana Pereira Oliveira, pelo apoio, carinho e compreensão da minha ausência durante toda essa jornada.

Ao meu orientador José Gerivaldo dos Santos Duque, pela orientação e apoio na realização deste trabalho.

Aos amigos que tive a felicidade de conhecer ao longo desta caminhada, e tenho certeza que vou levar sempre no meu coração.

Ao Instituto de Física “*Gleb Wataghin*” da Unicamp pela disponibilização de infraestrutura para realização das medidas magnéticas.

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) pela disponibilização da infraestrutura para realização das medidas de Absorção de Raios X (XAS).

Aos integrantes e ex-integrantes do Grupo de Pesquisa em Materiais (GPMAT) e do Núcleo de Pós Graduação em Física (NPGFI), em especial ao Samuel, Carla, Cristiane, Erilaine, Edielma, Leonardo, Jônathas, Pablo, Adriano e Claudiane. Ao Rodrigo pela colaboração na realização das medidas de XAS. A Karoline e sua família por todo o carinho. A Ilza pela acolhida nesta reta final.

Aos membros da banca pela disponibilidade e contribuição ao meu trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Ao povo sergipano pela receptividade.

E a todos que de alguma forma contribuíram para realização desta conquista.

*"Mas o que é
Vida afinal?
Será que é fazer
O que o mestre mandou?
É comer o pão
Que o diabo amassou?
Perdendo da vida
O que tem de melhor..."*

Carlos Colla e Gilson.

RESUMO

Neste trabalho, as propriedades estruturais e magnéticas dos compostos a base de cobalto $\text{Co}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,35$) e $\text{Ba}_x\text{A}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$) em sua forma massiva e nanoestruturada preparadas pelo método de reação do estado sólido e de co-precipitação são estudadas. Medidas de Difração de Raios X (DRX) foram realizadas com o objetivo de verificar as fases cristalográficas presentes nas amostras. A análise das medidas de DRX através do método de Rietveld permitiu extrair informações sobre a pureza da fase e simetria cristalina. Além disso, para o caso das amostras nanoestruturadas, foram realizadas medidas de Absorção de Raios X (XAS) em função da temperatura, com o objetivo de avaliar a separação causada pelo efeito do campo elétrico cristalino. A caracterização magnética foi feita através de medidas de magnetização em função de um campo magnético aplicado ($-70 \leq H \leq 70$ kOe) e em função da temperatura (2 - 300 K), usando um magnetômetro SQUID. Para a série de amostras $\text{Co}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,35$), a observação de uma transição antiferromagnética confirma que os íons Co^{3+} localizados em sítios octaédricos estão na configuração de baixo *spin* ($S = 0$). Além disso, a avaliação do momento magnético obtido da dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura revela que o momento magnético orbital não é totalmente *quenched* pelo campo elétrico cristalino. Já para a série de amostras $\text{Ba}_x\text{A}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$, A = Ca e Mg e $\delta = 0$ ou 0,4) o refinamento Rietveld dos padrões de difração mostra a coexistência das fases $\text{BaCoO}_{2,6}$ e BaCoO_3 com estruturas hexagonais ($P6_3/mmc$). As curvas MxH medidas a 2 K mostram múltiplos degraus com o campo magnético aplicado. Finalmente, a magnetização de saturação das amostras medidas é consistente com o estado baixo *spin* dos íons Co^{2+} ou Co^{4+} .

ABSTRACT

In this work, structural and magnetic properties of the $\text{Co}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,35$) e $\text{Ba}_x\text{A}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$) cobalt-based compounds in their bulk and nanostructured form prepared by the solid state reaction and co-precipitation methods are studied. In order to verify the crystalline structures of samples, X-Ray diffraction measurements (XRD) were performed. Analysis of XRD measurements using the Rietveld method allowed us to extract information on phase purity and crystalline symmetry of samples. Besides, for the case of nanostructured samples, X-ray absorption (XAS) measurements as a function of temperature were carried out in order to evaluate the crystalline field splitting. Magnetization measurements performed as function of an applied magnetic field ($-70 < H < 70 \text{ kOe}$) and temperature (2 - 300 K) were taken for using a SQUID magnetometer. For the series of samples $\text{Co}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.35$), the observation of an antiferromagnetic transition confirms that the Co^{3+} ions located at octahedral sites are low spin ($S = 0$). Furthermore, the evaluation of the magnetic moment from the dependence of the magnetic susceptibility with the temperature reveals that the orbital magnetic moment of Co^{2+} ions located on tetrahedral site is not totally quenched by the crystalline electric field. For the series of samples $\text{Ba}_x\text{A}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.20$, $A = \text{Ca}$ and Mg and $\delta = 0$ or 0.4) the Rietveld refinement of the diffraction patterns shows the coexistence of $\text{BaCoO}_{2.6}$ and BaCoO_3 structures with space group $P6_3/mmc$. The MxH curves measured at 2 K show multiple steps with the applied magnetic field. Finally, the saturation magnetization of the measured curves is consistent with the low spin state of the Co^{2+} or Co^{4+} ions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Estrutura cúbica AFM espinélio normal do Co_3O_4 . Os átomos em vermelho representam os íons de oxigênio e os átomos em azul os íons de Co^{3+} e Co^{2+} rodeados por 6 (octaedro) e 4 (tetraedro) átomos de oxigênio, respectivamente. Os momentos magnéticos dos íons de Co^{2+} são orientados antiparalelamente.....	18
Figura 1.2: Estrutura hexagonal do BaCoO_3 . Podemos observar as cadeias de octaedros CoO_6 compartilhando faces e o arranjo triangular destas cadeias formando uma estrutura hexagonal.....	19
Figura 2.1: Momento magnético orbital do elétron ao redor do núcleo e momento magnético de <i>spin</i>	21
Figura 2.2: (a) comportamento da susceptibilidade em função da temperatura e (b) magnetização em função do campo magnético externo aplicado para um material diamagnético.....	23
Figura 2.3: Representação esquemática de um material paramagnético (a) na ausência e (b) na presença de um campo magnético externo aplicado.....	23
Figura 2.4: Comportamento da susceptibilidade em função da temperatura para um material paramagnético.....	24
Figura 2.5: Gráfico da função de Langevin para $a = \frac{\mu H}{k_B T}$	25
Figura 2.6: Gráfico da função de Brillouin $B_J(a)$ em função de $a = \frac{g\mu_B J H}{kT}$ para $J = 1/2, J = 3/2, J = 5/2$ e $J \rightarrow \infty$	27
Figura 2.7: Representação esquemática de um material ferromagnético, na ausência e presença de um campo magnético externo aplicado.....	28
Figura 2.8: comportamento da magnetização em função do campo magnético externo aplicado para um material ferromagnético.....	29
Figura 2.9: Ordenamento antiferromagnético de sub-redes A e B.....	30
Figura 2.10: Variação com a temperatura da susceptibilidade χ e do inverso da susceptibilidade para um material antiferromagnético (AF = Antiferromagnético, P = Paramagnético).....	31
Figura 2.11: Ordenamento dos momentos magnéticos em um composto ferrimagnético.....	32

Figura 2.12: Variação da magnetização e do inverso da susceptibilidade em função da temperatura para um ferrimagnético.....	32
Figura 2.13: (a) Sítio tetraédrico e (b) Sítio octaédrico. Os átomos em vermelho representam os íons de oxigênio e os átomos em rosa os íons metálicos em diferentes sítios.....	33
Figura 2.14: Representação esquemática da forma dos orbitais d	35
Figura 2.15: Desdobramento do campo elétrico cristalino em um ambiente octaédrico para os orbitais d em uma simetria cúbica.....	36
Figura 2.16: Desdobramento do campo elétrico cristalino em um ambiente tetraédrico para os orbitais d em uma simetria cúbica.....	37
Figura 3.1: Procedimento adotado para a síntese de amostras pelo método de reação do estado sólido.....	39
Figura 3.2: Diagrama do método de co-precipitação usado para obtenção das amostras de Co_3O_4 na forma nanoestruturada.....	41
Figura 3.3: Representação esquemática da absorção de raios X.....	44
Figura 3.4: Exemplo de um espectro de absorção de raios X na borda K do Co, mostrando as regiões de pré-borda, XANES e oscilações de EXAFS.....	45
Figura 3.5: Sensor SQUID ilustrando o anel supercondutor e as junções Josephson.....	47
Figura 4.1: Padrões de difração de raios X para as amostras de Co_3O_4 dopadas com Al na forma massiva As linhas sólidas em vermelho e verde significam o padrão calculado e a sua diferença com o resultado experimental, respectivamente. As barras verticais em preto indicam o padrão de difração encontrado na literatura (PDF 01-076-1802) para esse composto.....	52
Figura 4.2: Curva da susceptibilidade em função da temperatura medida aplicando um campo magnético de 1 kOe Oe na amostra de Co_3O_4 em sua forma massiva. No inserte da parte superior nós mostramos o inverso da susceptibilidade ajustada a uma lei de Curie-Weiss e no inserte da parte inferior a derivada da susceptibilidade em função da temperatura é mostrada.....	53
Figura 4.3: Curva da susceptibilidade em função da temperatura medida aplicando um campo magnético de 1 kOe nas amostras $\text{Co}(\text{Co}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$. No inserte da parte superior são mostradas as curvas de $\chi_p (= \chi - \chi_0)$ em função de T e no inserte da parte inferior nós mostramos a derivada da susceptibilidade em	

função da temperatura.....	54
Figura 4.4: Momentos efetivos calculados para as amostras $\text{Co}(\text{Co}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ na forma massiva. As linhas tracejadas na parte superior e inferior significam o momento efetivo calculado considerando o estado S puro e o estado $J = L + S$, respectivamente.....	56
Figura 4.5: Padrões de difração de raios X para as amostras de Co_3O_4 sintetizadas em diferentes temperaturas na forma nanoestruturada. As linhas sólidas em vermelho e verde significam o padrão calculado e a sua diferença com o resultado experimental, respectivamente. As barras verticais em preto indicam o padrão de difração encontrado na literatura (PDF 01-076-1802) para esse composto.....	58
Figura 4.6: Espectros de XAS obtidos a diferentes temperaturas para as amostras de Co_3O_4 tratadas a (a) $300^\circ\text{C}/30\text{m}$ (b) $500^\circ\text{C}/3\text{h}$ e (c) $700^\circ\text{C}/3\text{h}$ na forma nanoestruturada e (d) na forma massiva.....	60
Figura 4.7: Magnitude da TF do sinal EXAFS obtidos a T_M (Temperatura de Medida) (a) $T_M = 15\text{ K}$, (b) $T_M = 50\text{ K}$ e (c) $T_M = 300\text{ K}$ para as amostras de Co_3O_4 tratadas a $300^\circ\text{C}/30\text{m}$, $500^\circ\text{C}/3\text{h}$, e $700^\circ\text{C}/3\text{h}$ na forma nanoestruturada e para uma amostra na forma massiva.....	61
Figura 4.8: Espectros de absorção XANES na borda K do Co obtido para a amostra de Co_3O_4 e para os padrões de CoO , Co_2O_3 e Co_3O_4	62
Figura 4.9: Padrões de difração de raios X para as amostras $\text{Ba}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$ e $\delta = 0$ ou $0,4$) sintetizadas usando o método de reação do estado sólido. As linhas sólidas em vermelho e verde significam o padrão calculado e a sua diferença com o resultado experimental, respectivamente. As barras verticais indicam o padrão de difração encontrado na literatura para as estruturas tipo $2H\text{-BaCoO}_3$ e $12H\text{-BaCoO}_{2,6}$ (ICSD collection code 000922 e 015257, respectivamente).....	63
Figura 4.10: Padrões de difração de raios X para as amostras $\text{Ba}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{CoO}_3$ e $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$ e $\delta = 0$ ou $0,4$) sintetizadas usando o método de reação do estado sólido. As linhas sólidas em vermelho e verde significam o padrão calculado e a sua diferença com o resultado experimental, respectivamente. As barras verticais indicam o padrão de difração encontrado na literatura para as estruturas tipo $2H\text{-BaCoO}_3$ e $12H\text{-BaCoO}_{2,6}$ (ICSD collection	

code 000922 e 015257, respectivamente).....	64
Figura 4.11: Representação de uma célula unitária para as estruturas tipo (a) $12H\text{-BaCoO}_{2,6}$ e (b) $2H\text{-BaCoO}_3$	68
Figura 4.12: Curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura medidas no modo ZFC-FC para as amostras $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$). O inserte mostra uma magnificação de ambas as regiões de baixa (parte inferior) e alta (parte superior) temperatura.....	69
Figura 4.13: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (MxH) medidas a $T = 300$ e 350 K para as amostras $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0$ e $x = 0,15$).....	70
Figura 4.14: Curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura medidas no modo ZFC-FC para a amostra $\text{BaCaCoO}_{2,6}$ ($x = 0$) a diferentes campos magnéticos aplicados.....	71
Figura 4.15: Curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura medidas no modo ZFC-FC para as amostras $\text{Ba}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{CoO}_{3-\delta}$ e $\text{Ba}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{CoO}_3$	72
Figura 4.16: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (MxH) medidas a $T = 2$ K para as amostras $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$). O inserte mostra a magnificação da região de baixos campos.....	73
Figura 4.17: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (MxH) medidas a $T = 50$ K para as amostras $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$). O inserte mostra as curvas MxH para a amostra $\text{Ba}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{CoO}_{3-\delta}$ medidas a mesma temperatura.....	74
Figura 4.18: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (MxH) medidas a $T = 2$ K para as amostras $\text{Ba}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{CoO}_{3-\delta}$ e $\text{Ba}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{CoO}_3$. O inserte mostra uma magnificação da região de baixos campos.....	75
Figura A.1: (a) Espectros de XAS e (b) Magnitude da TF do sinal EXAFS, obtidos a diferentes temperaturas para a amostra de Co_3O_4 tratada a $300^\circ\text{C}/30\text{min}$ na forma nanoestruturada.....	86
Figura A.2: Espectros de XAS obtidos a diferentes temperaturas para as amostras de Co_3O_4 tratadas a (a) $800^\circ\text{C}/12\text{h}$ e (c) $900^\circ\text{C}/6\text{h}$. Magnitude da TF do sinal EXAFS, obtidos a diferentes temperaturas para as amostras de Co_3O_4	

tratadas a (b) 800 °C/12h e (d) 900 °C/6h na forma nanoestruturada.....	87
Figura A.3: (a) Espectros de XAS e (b) Magnitude da TF do sinal EXAFS, obtidos a diferentes temperaturas para as amostras de Co_3O_4 tratadas a 1000° C/6h.....	88
Figura A.4: Típico ajuste da primeira camada de coordenação para as amostras de Co_3O_4	89
Figura A.5: Padrões de difração de raios X para as amostras $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ sintetizadas usando o método de reação do estado sólido. As linhas sólidas em vermelho e verde significam o padrão calculado e a sua diferença com o resultado experimental, respectivamente. As barras verticais em azul indicam o padrão de difração encontrado na literatura para o composto $12H\text{-BaCoO}_{2,6}$	90
Figura A.6: Padrões de difração de raios X para as amostras (a) $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ e (b) $\text{Ba}_x\text{Y}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ sintetizadas usando o método de reação do estado sólido. As linhas sólidas em vermelho e verde significam o padrão calculado e a sua diferença com o resultado experimental, respectivamente. As barras verticais em azul indicam o padrão de difração encontrado na literatura para o composto $12H\text{-BaCoO}_{2,6}$	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Raio iônico para íons de cobalto e alumínio em diferentes ambientes cristalinos.....	52
Tabela 4.2: Constantes extraídas dos ajustes a uma lei de Curie-Weiss das curvas do inverso da susceptibilidade para as amostras $\text{Co}(\text{Co}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$	56
Tabela 4.3: Tamanhos médios e parâmetros de rede obtidos para as amostras de Co_3O_4 nanoestruturadas.....	59
Tabela 4.4: Parâmetros de qualidade obtidos do refinamento Rietveld para as amostras $(\text{Ba}_x\text{A}_{1-x})\text{CoO}_3$	65
Tabela 4.5: Parâmetros estruturais obtidos do refinamento Rietveld para as amostras $(\text{Ba}_x\text{A}_{1-x})\text{CoO}_3$	65
Tabela A.1: Parâmetros obtidos dos ajustes do primeiro pico das TF's dos espectros de absorção.....	89
Tabela A.2: Parâmetros de qualidade (R_P , R_{WP} e χ^2) obtidos do refinamento Rietveld para as amostras $\text{Ba}_x\text{A}_{1-x}\text{CoO}_3$ ($A = \text{Sr, La e Y}$).....	92
Tabela A.3: Parâmetros estruturais (parâmetros de rede e frações das fases) obtidos do refinamento Rietveld $\text{Ba}_x\text{A}_{1-x}\text{CoO}_3$ ($A = \text{Sr, La e Y}$).....	92

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiv
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	17
1.1 - Introdução.....	17
1.2 - Objetivos.....	19
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 - Magnetismo em Sólidos	21
2.1.1 - Diamagnetismo.....	22
2.1.2 - Paramagnetismo	23
2.1.2.1 - Paramagnetismo Clássico	24
2.1.2.2 - Paramagnetismo Quântico	26
2.1.3 - Ferromagnetismo.....	28
2.1.4 - Antiferromagnetismo.....	30
2.1.5 - Ferrimagnetismo.....	32
2.1.5.1 - Estrutura Espinélio.....	33
2.2 - Efeitos de Campo Cristalino.....	34
2.2.1 - Campo Elétrico Cristalino em um Ambiente Tetraédrico e Octaédrico.....	35
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 - Processos de Síntese e Caracterização das Amostras	38
3.1.1 - Método Sol-Gel	38
3.1.2 - Método de Reação do Estado Sólido.....	39

3.1.3 - Método de Co-precipitação	40
3.2 - Caracterização Estrutural.....	42
3.2.1 - Difração de Raios X	42
3.2.2 - Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)	44
3.3 - Caracterização Magnética	47
 CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	 49
4.1 - A Família de Compostos $\text{Co}(\text{Co}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,35$).....	49
4.2 - A Família de Compostos $\text{Ba}_x\text{A}_{1-x}\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,20$ e A = Ca, Mg, Sr, La e Y)	63
 CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	 77
 PERSPECTIVAS	 79
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 80
 APÊNDICE A	 86
A.1 - Espectros de XAS das amostras de Co_3O_4 nanoestruturadas	86
A.2 - Padrões de DRX do sistema de amostras $\text{Ba}_x\text{A}_{1-x}\text{CoO}_3$	90

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 - Introdução

Nos últimos anos, compostos à base de cobalto têm atraído renovado interesse sendo objeto de intensa pesquisa experimental e teórica na comunidade da física da matéria condensada. Parte deste interesse é devido ao fato de que eles exibem uma larga variedade de fenômenos físicos tais como comportamento do tipo *spin glass*, supercondutividade, estado de alto e baixo *spin*, separação de fase, magnetorresistência colossal (MRC) e transições metal-isolante [1-10]. Entre esses sistemas, o óxido de cobalto (Co_3O_4) é bem conhecido como um material promissor porque além de suas propriedades magnéticas, apresenta também propriedades ópticas, eletroquímicas, fotocatalíticas e eletrocatalíticas [11-15]. Em sua forma massiva, o Co_3O_4 apresenta ordenamento antiferromagnético com uma temperatura de *Néel*, T_N de aproximadamente 30 K [16]. Nesse composto os íons de cobalto divalentes (Co^{2+}) e trivalentes (Co^{3+}) estão distribuídos em uma estrutura cristalina conhecida como estrutura espinélio normal em sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente.

Levando em conta que a distribuição eletrônica do átomo de cobalto é $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ e usando as regras de Hund podemos calcular o momento angular e de *spin* para os íons Co^{2+} ($[\text{Ar}] 3d^7$), Co^{3+} ($[\text{Ar}] 3d^6$) e Co^{4+} ($[\text{Ar}] 3d^5$) que fornece $S = \frac{3}{2}$, $L = 3$, $S = 2$, $L = 2$ e $S = \frac{5}{2}$, $L = 0$, respectivamente. Isto ocorre para um íon de cobalto isolado, pois neste caso os elétrons tem igual probabilidade de serem localizados em qualquer um dos cinco orbitais *d*, visto que estes orbitais apresentam níveis de energia degenerados. Contudo, quando um íon de metal de transição é imerso em um cristal, ele sofrerá a influência dos íons vizinhos os quais geralmente possuem cargas opostas gerando um campo elétrico, denominado campo elétrico cristalino (em inglês *Crystalline Electric Field*, CEF). O CEF produz importantes consequências principalmente nas propriedades ópticas e magnéticas dos complexos de metais de transição. A sua intensidade e os efeitos causados dependem crucialmente da simetria e do ambiente local [17].

Apesar de conter íons de cobalto em diferentes estados de oxidação e em sítios com diferentes simetrias, o que a princípio geraria um ordenamento do tipo ferrimagnético, o Co_3O_4 exibe uma transição antiferromagnética. Isso se deve ao fato de que os íons Co^{3+} nos sítios octaédricos encontram-se em um estado de baixo *spin* ($S = 0$) devido ao forte efeito do campo elétrico cristalino e assim, o antiferromagnetismo para esse composto é atribuído somente à interação de troca com $J < 0$ entre os íons Co^{2+} em sítios tetraédricos.

A figura 1.1 mostra a estrutura cristalina cúbica, espinélio normal do Co_3O_4 , onde os íons Co^{2+} estão rodeados por quatro íons de oxigênio e os íons Co^{3+} por seis íons de oxigênio. Os momentos magnéticos dos íons de Co^{2+} são orientados antiparalelamente.

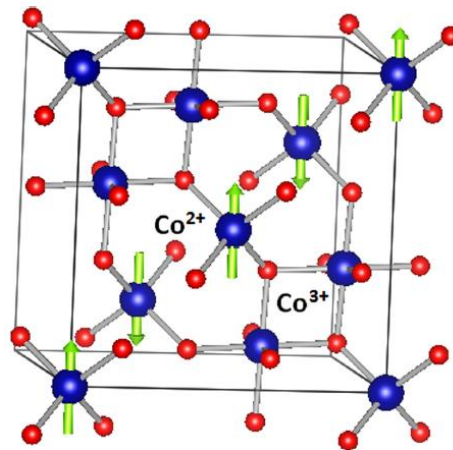


Figura 1.1: Estrutura cúbica AFM espinélio normal do Co_3O_4 . Os átomos em vermelho representam os íons de oxigênio e os átomos em azul os íons de Co^{3+} e Co^{2+} rodeados por 6 (octaedro) e 4 (tetraedro) átomos de oxigênio, respectivamente. Os momentos magnéticos dos íons Co^{2+} são orientados antiparalelamente (Adaptado da referência [18]).

Outro exemplo de cobaltitas que têm ganhando muita atenção devido as suas propriedades ricas e fascinantes [19-22] é a perovskita hexagonal unidimensional BaCoO_3 . Este composto cristaliza em uma estrutura hexagonal tipo $2H$ com grupo espacial $P6_3/mmc$. Ele é formado por cadeias octaédricas de CoO_6 que compartilham faces entre octaedros adjacentes e são separadas por cátions de Ba. Os primeiros estudos sobre o BaCoO_3 [23-25] reportaram uma transição antiferromagnética em baixas temperaturas (aproximadamente 8 K), no entanto, experimentos recentes revelam um comportamento magnético mais complexo, além de um simples comportamento AFM [21]. As propriedades magnéticas do BaCoO_3 ainda não foram completamente entendidas na literatura disponível. É certo que os íons Co^{4+} estão no estado baixo *spin* ($S = \frac{1}{2}$), devido ao forte efeito do campo cristalino [8, 20, 26]. A figura 1.2 mostra a estrutura cristalina desse composto.

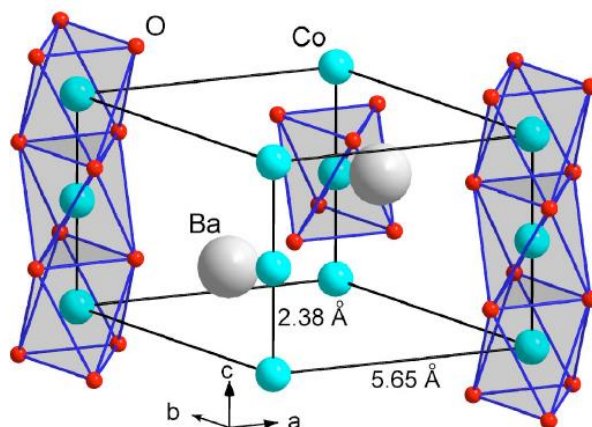


Figura 1.2: Estrutura hexagonal do BaCoO₃. Os átomos em vermelho representam os íons de oxigênio, os átomos em azul os íons de cobalto (Co⁴⁺) e os átomos em cinza os íons de bário. Podemos observar as cadeias de octaedros CoO₆ compartilhando faces e o arranjo triangular destas cadeias formando uma estrutura hexagonal (Adaptado da referência [26]).

Apesar de sua descoberta na década de 1950 [27, 28], ao mesmo tempo em que as manganitas, as cobaltitas receberam relativamente pouca atenção, em comparação ao interesse renovado nas manganitas. Isto é surpreendente tendo em vista suas interessantes propriedades [29]. Outro aspecto que é controversamente discutido na literatura é a influência da dopagem. Para cobaltitas dopadas existem apenas alguns estudos disponíveis na literatura [30]. Neste sentido, este trabalho tem como objetivo a síntese de cobaltitas (Co₃O₄ e BaCoO₃) puras e dopadas pelo método de reação do estado sólido e sua caracterização estrutural e magnética.

O presente trabalho foi organizado em cinco capítulos. No capítulo 1 foi feita uma breve introdução ao assunto que será tratado neste trabalho. No capítulo 2 é feita uma fundamentação teórica sobre o magnetismo em sólidos e o campo cristalino, com o objetivo de esclarecer alguns conceitos utilizados posteriormente neste trabalho. No capítulo 3 será apresentada a metodologia utilizada na preparação das amostras bem como as técnicas de caracterização empregadas. No capítulo 4 serão apresentados os resultados experimentais obtidos, a análise e discussões dos mesmos e finalmente no capítulo 5 serão apresentadas as conclusões e perspectivas deste trabalho.

1.2 - Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese de cobaltitas puras e dopadas e o estudo de suas propriedades estruturais e magnéticas por diferentes técnicas de caracterização.

Especificamente este trabalho visa os seguintes objetivos:

- Síntese de cobaltitas:
 $\text{Co}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,35$);
 $\text{Ba}_x\text{A}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$ e $\delta = 0$ ou $0,4$ A = Ca, Mg, Sr, La e Y);
- Estudo de suas propriedades estruturais e magnéticas;
- Tentar relacionar as possíveis mudanças nas propriedades estruturais com as propriedades magnéticas;
- Estudar a dependência do dopante nas propriedades destes materiais.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 - Magnetismo em Sólidos

De uma maneira bem geral, as propriedades magnéticas dos materiais devem-se ao movimento orbital dos elétrons em torno do núcleo e ao *spin* dos elétrons. A figura 2.1 mostra que o momento magnético orbital associado ao movimento do elétron ao redor do núcleo é normal ao plano da órbita e está acoplado ao momento magnético *spin* dos elétrons via uma interação chamada de *spin*-órbita.

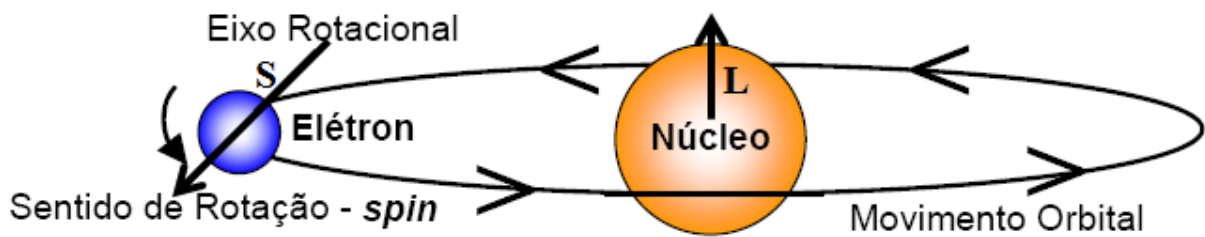


Figura 2.1: Momento magnético orbital do elétron ao redor do núcleo e o momento magnético de *spin*.

É bem conhecido que cada átomo possui certo número de elétrons orbitando ao redor de seu núcleo. Esses elétrons estão organizados em camadas onde cada uma delas está subdividida em subníveis, ou também chamados de orbitais atômicos. De acordo com o preenchimento dos elétrons nesses subníveis os orbitais atômicos podem estar totalmente preenchidos ou semipreenchidos. Se um dado material apresenta todos os elétrons emparelhados, ou seja, orbitais atômicos totalmente preenchidos, os momentos magnéticos, tanto os orbitais quanto os de *spins*, se cancelam aos pares. Porém, se o material apresenta elétrons desemparelhados, ou seja, orbitais atômicos semipreenchidos, o momento magnético será diferente de zero e produzirá deste modo, um momento magnético não nulo.

O momento magnético total de um material pode ser representado por uma grandeza macroscópica chamada de magnetização, \vec{M} , definida como a soma de todos os momentos magnéticos atômicos, $\vec{\mu}_i$, por unidade de volume:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.1)$$

Outra propriedade magnética importante é a susceptibilidade magnética, χ , definida como uma resposta à aplicação de um campo magnético. Por definição a susceptibilidade magnética pode ser descrita pela relação entre a magnetização produzida no material e um campo externo aplicado \vec{H} , equação 2.2 (válida para materiais lineares e isotrópicos quando \vec{H} é muito pequeno):

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.2)$$

A resposta dos materiais a aplicação de um campo pode ocorrer de diferentes maneiras, de modo que os materiais podem ser classificados em termos de sua susceptibilidade magnética, as classes mais comuns de materiais são: diamagnéticos (χ é pequena e negativa, em geral), paramagnéticos (χ é pequena e positiva), ferromagnéticos (χ é grande e positiva), antiferromagnéticos (χ é pequena e positiva) e ferrimagnéticos (χ é grande e positiva). A seguir será feita uma breve revisão sobre estas classes de magnetismo.

2.1.1 - Diamagnetismo

O diamagnetismo é caracterizado por uma resposta negativa a aplicação de um campo magnético externo, e assim, pela ausência de momentos magnéticos permanentes. Esses materiais apresentam subcamadas atômicas completas, isto é, os *spins* dos elétrons estão todos emparelhados e, deste modo, os momentos magnéticos se cancelam resultando em uma magnetização nula. Por outro lado, na presença de um campo magnético aplicado, um diamagneto exibe pequenas correntes associadas ao movimento orbital que se opõem ao campo aplicado (lei de *Lenz*), resultando em uma fraca magnetização.

De forma geral, todos os materiais são diamagnéticos, contudo, por ser uma forma muito fraca de magnetismo, na coexistência com outras respostas magnéticas (como por exemplo, o paramagnetismo ou o ferromagnetismo), acaba se tornando pouco significativo. Na figura 2.2 (a) podemos observar que a susceptibilidade diamagnética independe da temperatura e é negativa, assim como a magnetização (ver figura 2.2 (b)).

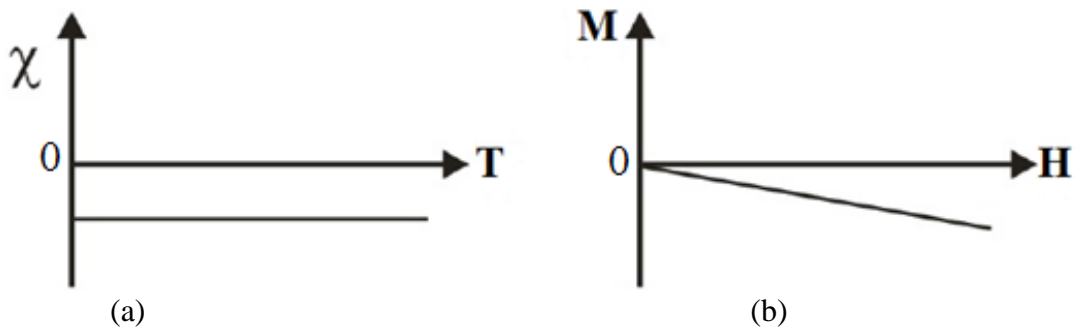


Figura 2.2: (a) comportamento da susceptibilidade em função da temperatura e (b) magnetização em função do campo magnético externo aplicado para um material diamagnético (Adaptado da referência [31]).

2.1.2 - Paramagnetismo

No paramagnetismo (PM), os materiais apresentam momentos magnéticos permanentes, resultado da existência de *spins* desemparelhados nas camadas mais externas dos átomos. Porém, os momentos magnéticos são não interagentes e, deste modo, orientados aleatoriamente dentro do material. Isso resulta em uma magnetização nula na ausência de um campo magnético aplicado, como pode ser observado pela figura 2.3(a). No entanto, com a aplicação de um campo magnético, os momentos tendem a se alinhar na direção do campo (figura 2.3 (b)), surgindo uma magnetização diferente de zero. Quando o campo magnético é removido a agitação térmica faz com que os momentos tenham novamente direções aleatórias.

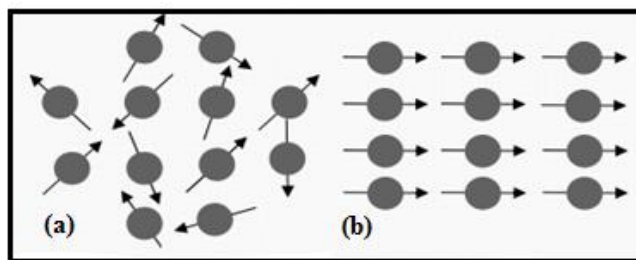


Figura 2.3: Representação esquemática de um material paramagnético (a) na ausência e (b) na presença de um campo magnético externo aplicado.

A figura 2.4 mostra o comportamento da susceptibilidade em função da temperatura para uma substância paramagnética. Podemos observar que a susceptibilidade é inversamente proporcional à temperatura, ou seja, a tendência ao alinhamento encontra oposição na agitação térmica e a susceptibilidade diminui com o aumento da temperatura.

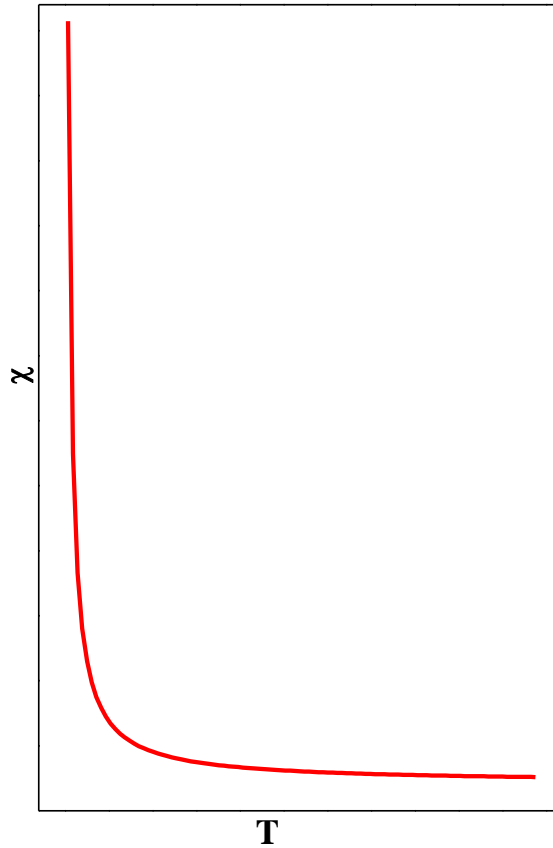


Figura 2.4: Comportamento da susceptibilidade em função da temperatura para um material paramagnético.

2.1.2.1 - Paramagnetismo Clássico

A magnetização do sistema, do ponto de vista clássico, supondo n momentos magnéticos por unidade de volume não interagentes apontando em qualquer direção, pode ser calculada pela função de *Langevin*:

$$M = n\mu L(a) \quad (2.3)$$

onde $L(a) = \left(\coth a - \frac{1}{a} \right)$ é a função de *Langevin* e $a = \frac{\mu H}{k_B T}$, (k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura).

Analisando a função de *Langevin* (figura 2.5), podemos observar que o máximo momento possível, correspondente ao alinhamento completo de todos os momentos magnéticos na direção do campo, ou seja, a magnetização de saturação ocorre quando $a \rightarrow \infty$.

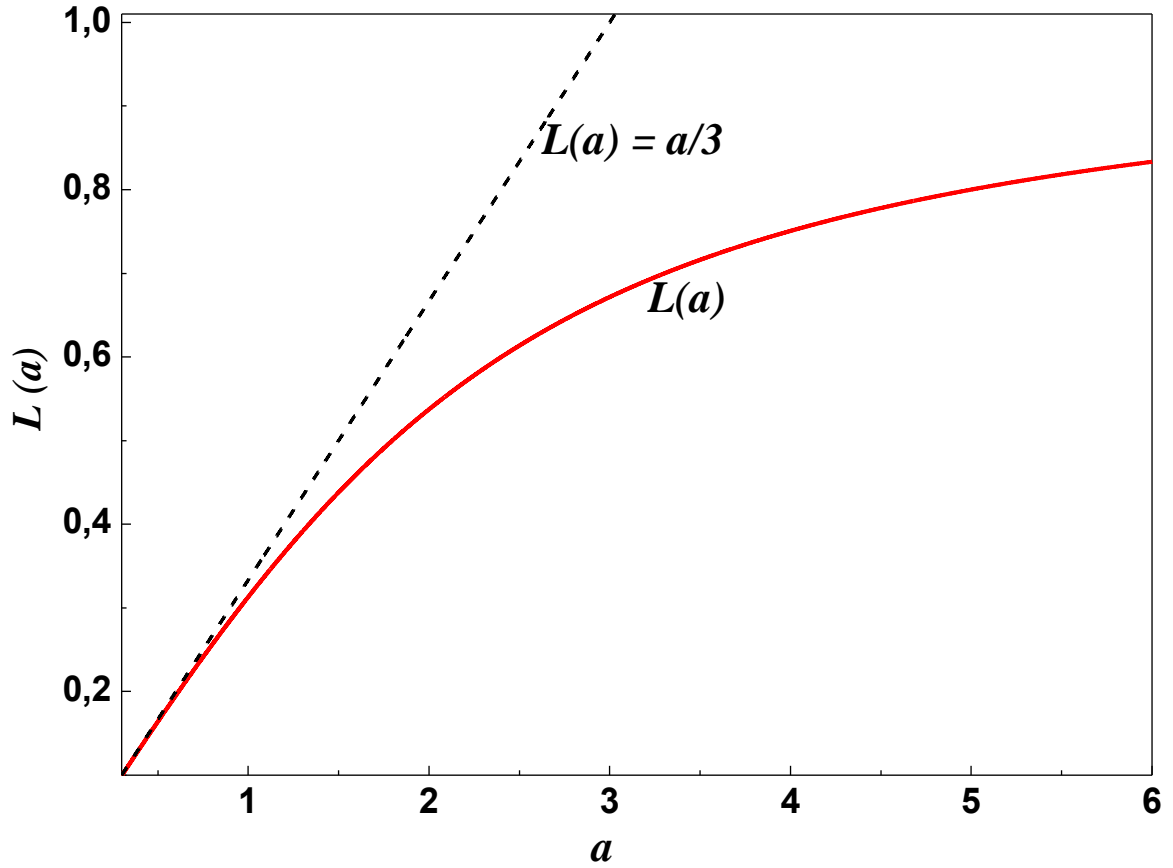


Figura 2.5: Função de Langevin, $L(a)$ para $a = \frac{\mu H}{k_B T}$ e o comportamento assintótico para $H \ll 1$ ou $T \gg 1$.

Para baixos campos e altas temperaturas, ou seja, $a \ll 1$, a função de *Langevin* tende a uma reta, com coeficiente angular igual a 1/3 (expandindo em série $\coth a$) e, portanto teremos, aplicando este resultado na equação acima para a magnetização (equação 2.3):

$$M = \frac{n\mu^2 H}{3k_B T} \quad (2.4)$$

Se calcularmos a susceptibilidade:

$$\chi = \frac{M}{H} \rightarrow \chi = \frac{n\mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.5)$$

Este resultado é conhecido como lei de Curie e mostra o comportamento esperado para a susceptibilidade de um material paramagnético, $C = \frac{n\mu^2}{3k_B}$ é a constante de Curie.

2.1.2.2 - Paramagnetismo Quântico

A teoria de *Langevin* foi muito importante no desenvolvimento da teoria do magnetismo, porém não podemos esquecer que esta é uma análise feita a partir de um ponto de vista clássico e o tratamento quântico, é bem mais realístico. Neste caso, devemos levar em conta agora que o momento magnético não pode apontar em qualquer direção, a projeção de cada momento magnético na direção do campo fica restrita a certos valores, devido à quantização da energia, e a dependência da magnetização com a temperatura e o campo magnético aplicado deve ser representada pela função de *Brillouin*:

$$M = ng\mu_B J B_J \left(\frac{g\mu_B J H}{k_B T} \right) \quad (2.6)$$

onde g é o fator giromagnético, μ_B é o magnéton de *Bohr*, J é o momento angular total e $B_J(a)$ é a função de *Brillouin*:

$$B_J(a) = \left[\frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} a \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{1}{2J} a \right) \right] \quad (2.7)$$

A função de Brillouin depende fortemente de J , tendendo a função de *Langevin* quando $J \rightarrow \infty$ (figura 2.6). Da mesma forma, neste caso, podemos calcular o limite para baixos campos e altas temperaturas. Quando $a \rightarrow \infty$, a função de *Brillouin* será igual a 1 e a magnetização será igual a magnetização de saturação:

$$M = nJg\mu_B \quad (2.8)$$

Para pequenos valores de a ($a \ll 1$), podemos expandir $\coth a$ em série de potências, e substituindo na função de *Brillouin*, a magnetização será:

$$M = \frac{ng^2 H \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} \quad (2.9)$$

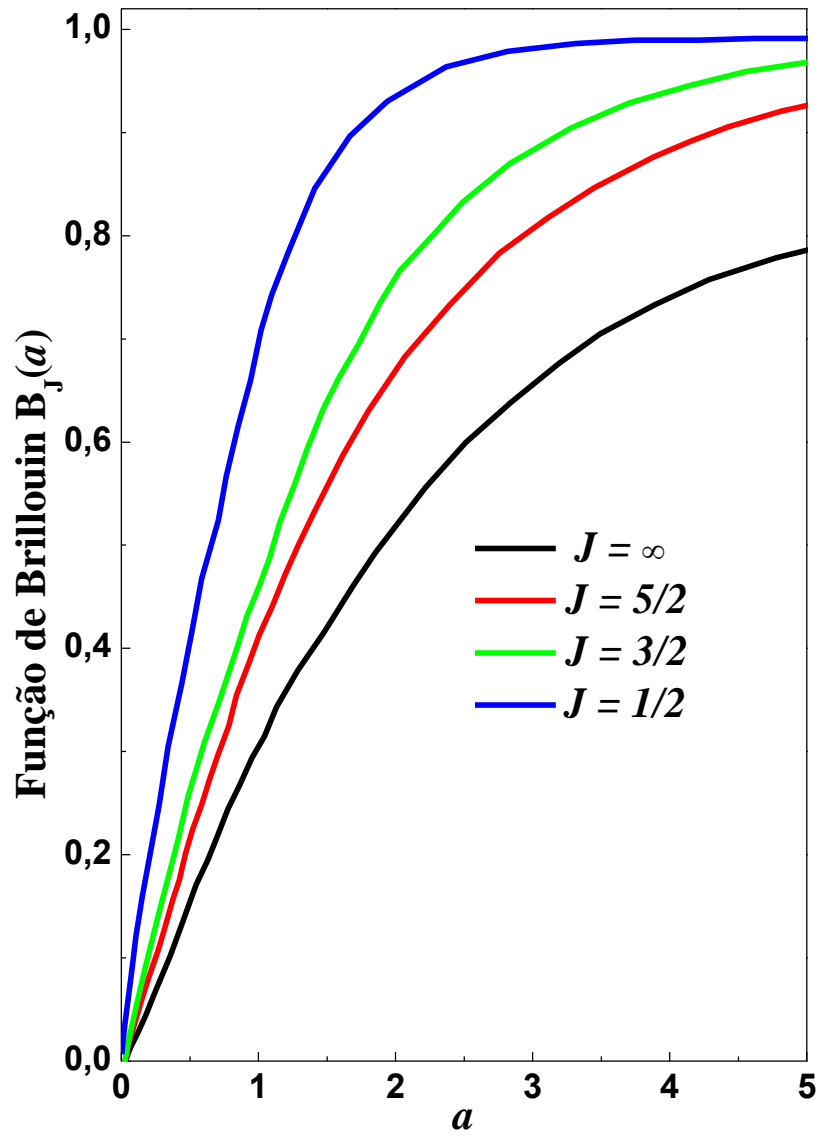


Figura 2.6: Função de Brillouin $B_J(a)$, onde $a = \frac{g\mu_B J H}{k_B T}$ para $J = 1/2$, $J = 3/2$, $J = 5/2$ e $J \rightarrow \infty$ (função de Langevin).

E do mesmo modo a susceptibilidade:

$$\chi = \frac{ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.10)$$

Como no caso clássico chegamos à lei de Curie, porém neste caso a constante de Curie possui uma forma um pouco diferente, pois envolve quantidades relacionadas à quantização de energia.

2.1.3 - Ferromagnetismo

No comportamento paramagnético os momentos magnéticos são tratados como independentes, não interagentes. Porém quando os momentos magnéticos interagem entre si essa interação deve ser levada em conta, pois ela modifica a resposta magnética do material. *Pierre Weiss* foi o primeiro a formular uma teoria fenomenológica para essas interações entre átomos vizinhos.

Weiss supôs que em um material ferromagnético (FM) deveria haver um campo interno que fazia com que todos os momentos magnéticos se alinhassem na mesma direção, denominado campo molecular e que estes materiais eram divididos em pequenas regiões chamadas de domínios magnéticos. Devido ao campo molecular, os materiais ferromagnéticos apresentam magnetização espontânea, mesmo sem a presença de um campo magnético externo aplicado. O campo interno age de modo a alinhar os momentos magnéticos no mesmo sentido paralelamente, como mostrado na figura 2.7, cada domínio possui uma direção de magnetização. Acima de uma temperatura crítica, denominada temperatura de Curie (T_c), a energia térmica torna-se suficiente para quebrar o alinhamento, e o material passa a ser paramagnético.

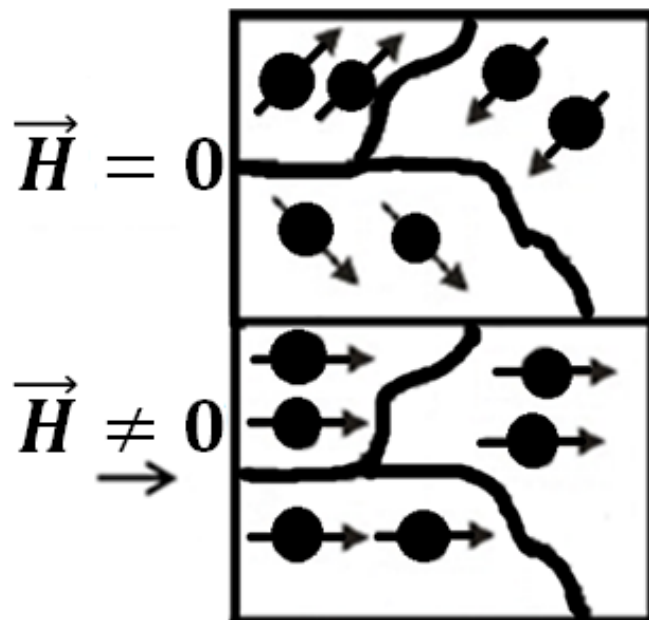


Figura 2.7: Representação esquemática de um material ferromagnético, na ausência e presença de um campo magnético externo aplicado.

As propriedades magnéticas de um ferromagneto podem ser resumidas pela curva de histerese (ver figura 2.8), que mostra basicamente o quanto o material se magnetiza sob influência de um campo magnético externo aplicado e até atingir um patamar constante (magnetização de saturação, M_S), o quanto de magnetização permanece nele depois que o campo é retirado (magnetização remanente, M_R) e o campo necessário para que a magnetização do material se anule (campo coercivo, H_C).

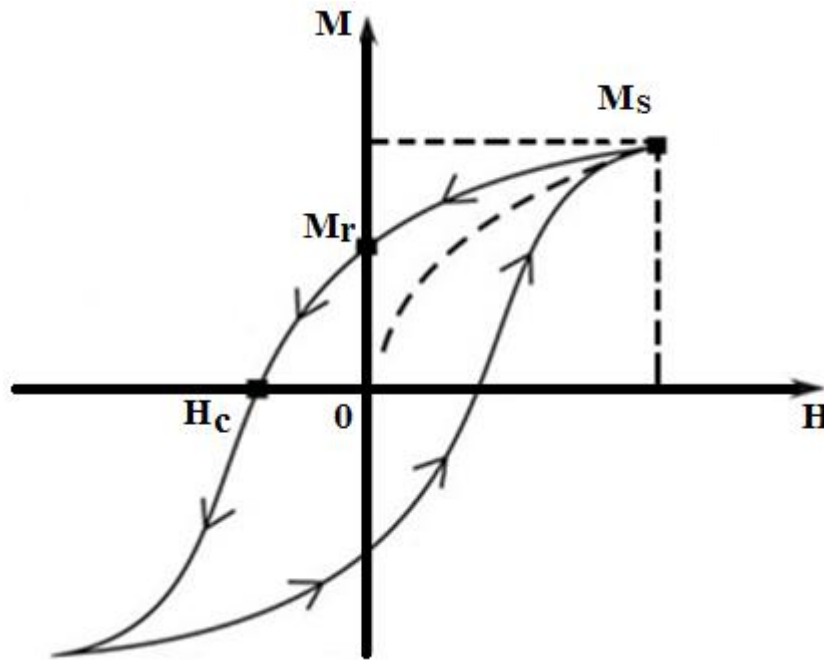


Figura 2.8: comportamento da magnetização em função do campo magnético externo aplicado para um material ferromagnético (Adaptado da referência [31]).

Com a aplicação de um campo magnético, todos os momentos magnéticos tendem a se alinhar paralelamente com o campo, de modo que no ferromagnetismo o campo total é dado pela soma do campo aplicado e o campo molecular:

$$\vec{H}_T = \vec{H} + \vec{H}_m \quad (2.11)$$

O campo molecular é proporcional à magnetização e ao coeficiente de campo molecular:

$$\vec{H}_m = \gamma \vec{M} \quad (2.12)$$

E assim, a magnetização pode ser obtida da mesma forma que no paramagnetismo uma vez que acima de T_c , os momentos magnéticos estão no estado PM e, portanto podemos usar a lei de Curie e escrever a magnetização como:

$$M = \frac{C}{T} (H + \gamma M) \quad (2.13)$$

E por consequência, a susceptibilidade magnética (acima da temperatura de *Curie*):

$$\chi = \frac{C}{T - \gamma C} = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.14)$$

que é a chamada lei de Curie-Weiss. O sinal de T_c nesta equação indica o tipo de interação magnética (ferromagnética ou antiferromagnética) que ocorre no material. De maneira que para $T_c > 0$ a interação será ferromagnética.

2.1.4 - Antiferromagnetismo

Fenomenologia bastante semelhante ao ferromagnetismo ocorre no antiferromagnetismo (AFM), porém neste caso o campo interno tende a alinhar os momentos magnéticos de maneira antiparalela. De modo que simplesmente, um antiferromagneto pode ser descrito como duas sub-redes magnéticas A e B constituídas de momentos magnéticos de mesma intensidade e que estão alinhados antiparalelamente, como mostrado na figura 2.9, resultando em uma magnetização total igual a zero abaixo de uma determinada temperatura para essas substâncias.

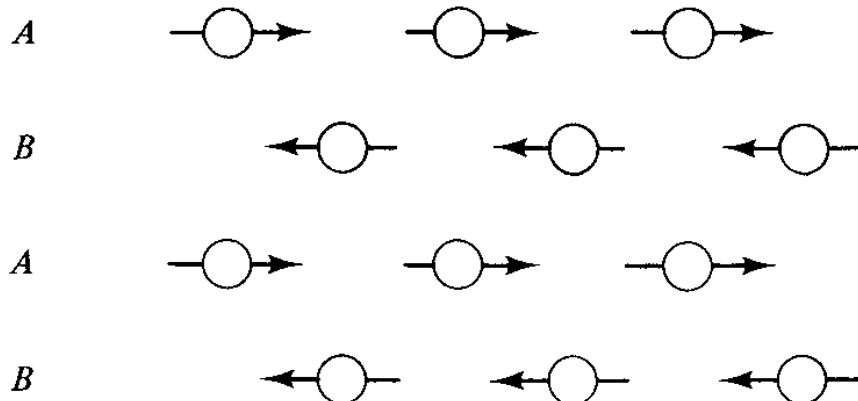


Figura 2.9: Ordenamento antiferromagnético de sub-redes A e B (Adaptado da referência [31]).

A figura 2.10 apresenta o diagrama de fases para um material antiferromagnético. Podemos observar duas regiões distintas separadas por uma temperatura característica, denominada, temperatura de Néel, T_N , que se dá nas proximidades do pico da curva. Abaixo desta temperatura ocorre um ordenamento AFM e acima desta temperatura o material se encontra em um estado paramagnético.

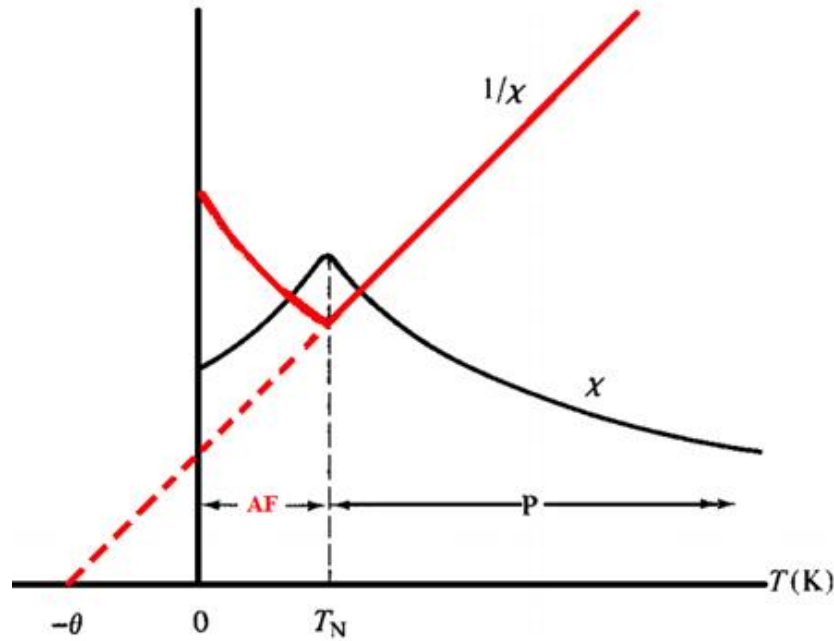


Figura 2.10: Variação com a temperatura da susceptibilidade χ e do inverso da susceptibilidade para um material antiferromagnético (AF = Antiferromagnético, P = Paramagnético) (Adaptado da referência [31]).

Uma maneira de interpretar os dados obtidos para um material antiferromagnético é através do inverso da susceptibilidade em função da temperatura. Acima da temperatura de Néel podemos observar um comportamento linear. Observe que a extrapolação do comportamento linear do inverso da susceptibilidade intercede o eixo da temperatura do lado negativo. Esse ponto de extrapolação é chamado de temperatura de Curie-Weiss. Se essa temperatura é negativa isso indica que o material é antiferromagnético. Para a região paramagnética podemos ajustar as curvas de magnetização usando a lei de *Curie-Weiss*. Os materiais AFM obedecem à lei de Curie-Weiss com um valor negativo de θ :

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} = \frac{C}{T - (-\theta)} \quad (2.15)$$

2.1.5 - Ferrimagnetismo

Qualitativamente podemos descrever o ferrimagnetismo como um antiferromagnetismo imperfeito. O ferrimagnetismo é bastante semelhante ao antiferromagnetismo, ou seja, os momentos magnéticos se alinham antiparalelamente, porém para o caso desses compostos os momentos magnéticos não possuem a mesma intensidade, resultando em uma magnetização total diferente de zero (ver figura 2.11).

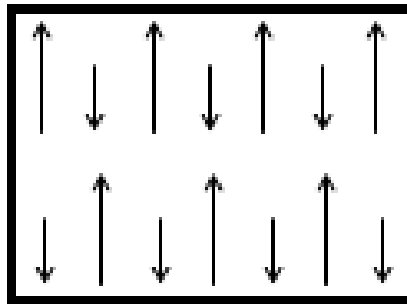


Figura 2.11: Ordenamento dos momentos magnéticos em um composto ferrimagnético.

Nestes materiais o ordenamento magnético desaparece acima de uma dada temperatura, T_C , e o material torna-se paramagnético. O inverso da susceptibilidade em função da temperatura para um ferrimagnético está mostrado na figura 2.12, bem como a dependência da magnetização em função da temperatura.

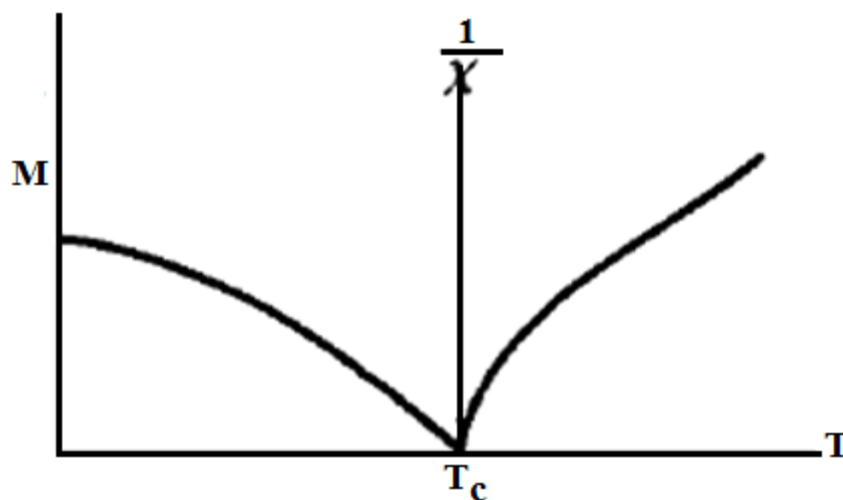


Figura 2.12: Variação da magnetização e do inverso da susceptibilidade em função da temperatura para um ferrimagnético (Adaptado da referência [31]).

2.1.5.1 - Estrutura Espinélio

Dentre os inúmeros materiais ferrimagnéticos, as substâncias ferrimagnéticas chamadas de ferritas se destacam. As ferritas cúbicas possuem fórmula geral $MO \cdot Fe_2O_3$, onde M é um metal divalente e apresentam uma estrutura cristalina denominada espinélio. Nesta estrutura, os íons de oxigênio formam um arranjo cúbico de face centrada enquanto os íons metálicos ocupam os espaços entre esses íons. Estes espaçamentos são do tipo tetraédrico (sítio A), pois o íon metálico se encontra no centro de um tetraedro (ver figura 2.13 (a)), cujos vértices são ocupados por íons de oxigênio e octaédrico (sítio B), pois o íon metálico se encontra no centro de um octaedro (ver figura 2.13 (b)), cujos vértices são ocupados por íons de oxigênio. Na célula unitária os íons metálicos nem sempre ocupam todos os sítios disponíveis (64 sítios A e 32 sítios B), somente um oitavo dos sítios A, (8), e metade dos sítios B, (16), são realmente ocupados. Esta ocupação se dá de duas diferentes maneiras: espinélio normal, os íons divalentes ocupam os sítios tetraédricos, enquanto os íons trivalentes ocupam os sítios octaédricos e espinélio inversa, os íons divalentes ocupam os sítios octaédricos enquanto os trivalentes estão igualmente distribuídos entre os dois sítios. Contudo, as estruturas espinélio normal e inversa são consideradas ideais, a estrutura mais realística é a espinélio mista.

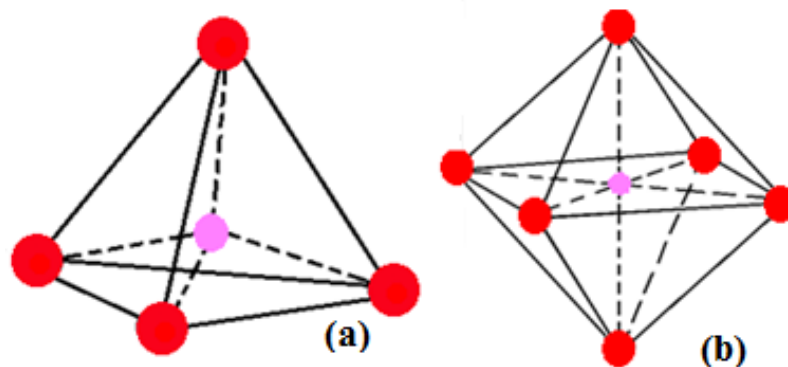


Figura 2.13: (a) Sítio tetraédrico e (b) Sítio octaédrico. Os átomos em vermelho representam os íons de oxigênio e os átomos em rosa os íons metálicos em diferentes sítios (Adaptado da referência [31]).

Os materiais com estrutura espinélio em geral apresentam íons ou espécies magnéticas diferentes ou da mesma espécie, mas em diferentes estados de oxidação e são ferrimagnéticos, ou seja, possuem uma magnetização líquida por molécula. Para o Co_3O_4 não é diferente, ele possui uma estrutura espinélio, apesar de ser formado pelas mesmas espécies, elas possuem diferentes estados de oxidação. Isso quer dizer que o tamanho do seu momento magnético é diferente, contudo o Co_3O_4 apresenta um ordenamento AFM como mencionado

anteriormente, ou seja, possui uma magnetização resultante igual à zero. Isto ocorre, devido ao efeito do campo cristalino. Nesse composto, o íon Co^{3+} em um sítio octaédrico apresenta um comportamento distinto. Para entendermos porque o Co_3O_4 é antiferromagnético, é preciso entender um pouco sobre o efeito do campo cristalino nos materiais.

2.2 - Efeitos de Campo Cristalino

A noção básica de campo cristalino foi primeiramente desenvolvida por *Hans Albert Bethe*, em 1929. Ele propôs que os íons são esferas indeformáveis e as interações que acontecem entre eles são devido a potenciais eletrostáticos estabelecidos por suas cargas [32]. Usando o exemplo específico do cloreto de sódio (NaCl), o íon de sódio foi considerado ser rodeado por seis cargas pontuais negativas localizadas nos vértices de um octaedro e cada uma dessas cargas negativas é conhecida por criar um potencial eletrostático sobre o íon central.

Basicamente, a teoria do campo cristalino supõe que a atração entre o metal central de um complexo e seus ligantes é apenas eletrostática. O átomo central é um íon positivo, com carga igual ao seu estado de oxidação. Este íon é rodeado por elementos, denominados ligantes, que possuem carga negativa. Essas cargas negativas por sua vez criam um campo elétrico ao redor do íon central. Este campo é conhecido como campo elétrico cristalino, que tem simetria específica e forma resultante do número de ligantes e de sua distância ao íon central. Quando um íon é imerso em um campo elétrico cristalino, a simetria esférica que existia (íon livre) é removida e o íon assume então a simetria do sítio.

Para entender o efeito do ambiente local sobre os níveis de energia de um átomo, é necessário primeiro rever as formas dos orbitais atômicos [17]. Os orbitais d , por exemplo, possuem formas bem diversificadas, como mostradas na figura 2.14. Tal grupo possui o número quântico secundário $l = 2$, resultando em cinco valores de m_l (± 2 , ± 1 e 0). Ocorrem, portanto, cinco orbitais d degenerados:

d_{xy} - orientado entre os eixos X e Y ;

d_{xz} - orientado entre os eixos X e Z ;

d_{yz} - orientado entre os eixos Y e Z ;

$d_x^2 - y^2$ - orientado ao longo dos eixos X e Y ;

d_z^2 - orientado ao longo do eixo Z ;

Quatro desses cinco orbitais d possuem a forma de quatro lóbulos e o último é um duplo lóbulo rodeado por um anel.

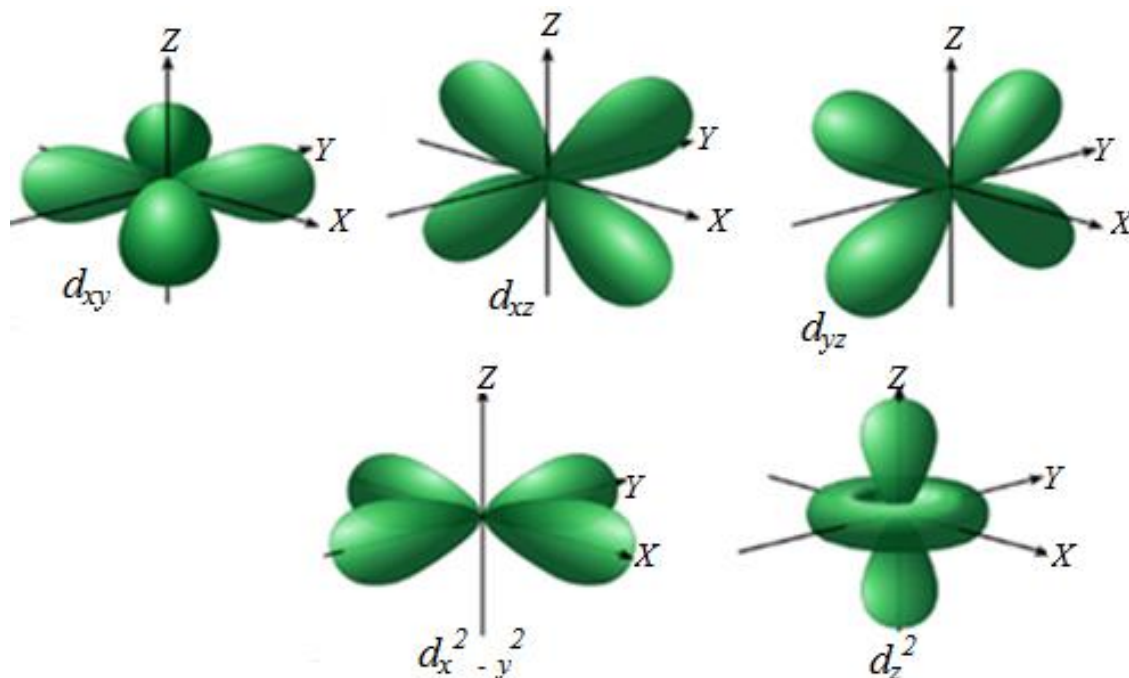


Figura 2.14: Representação esquemática da forma dos 5 orbitais d em suas respectivas orientações no plano cartesiano (Adaptado da referência [33]).

Os complexos podem apresentar ligantes dispostos em posições definidas formando geometrias. Usamos a nomenclatura octaédrica e tetraédrica, por exemplo, para se referir ao grupo de coordenação em que há seis ligantes localizados nos vértices de um octaedro ou quatro ligantes localizados nos vértices de um tetraedro, respectivamente.

2.2.1 - Campo Elétrico Cristalino em um Ambiente Tetraédrico e Octaédrico

Em um íon livre, elétrons localizados nos orbitais d possuem a mesma energia, ou seja, são degenerados. Porém, na presença de um campo elétrico cristalino os orbitais perdem esta degenerescência. Para o caso de um ambiente octaédrico, devido à orientação dos orbitais d e a disposição dos ligantes, os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} por estarem localizados ao longo dos eixos, apontam diretamente para os ligantes e dessa forma são mais afetados pela interação eletrostática, enquanto os outros orbitais (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) são menos afetados pela interação eletrostática por estarem localizados entre os eixos. Teremos, portanto, em um campo

cristalino octaédrico uma série de maior energia, ou seja, um nível duplamente degenerado, denominado e_g , composto pelos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} e uma série de menor energia, ou seja, um nível triplamente degenerado, denominado t_{2g} e composto pelos orbitais restantes, d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} . A distância em energia entre esses níveis de energia é denominada parâmetro de desdobramento do campo cristalino, Δ . A figura 2.15 apresenta o desdobramento do campo elétrico cristalino em um ambiente octaédrico.

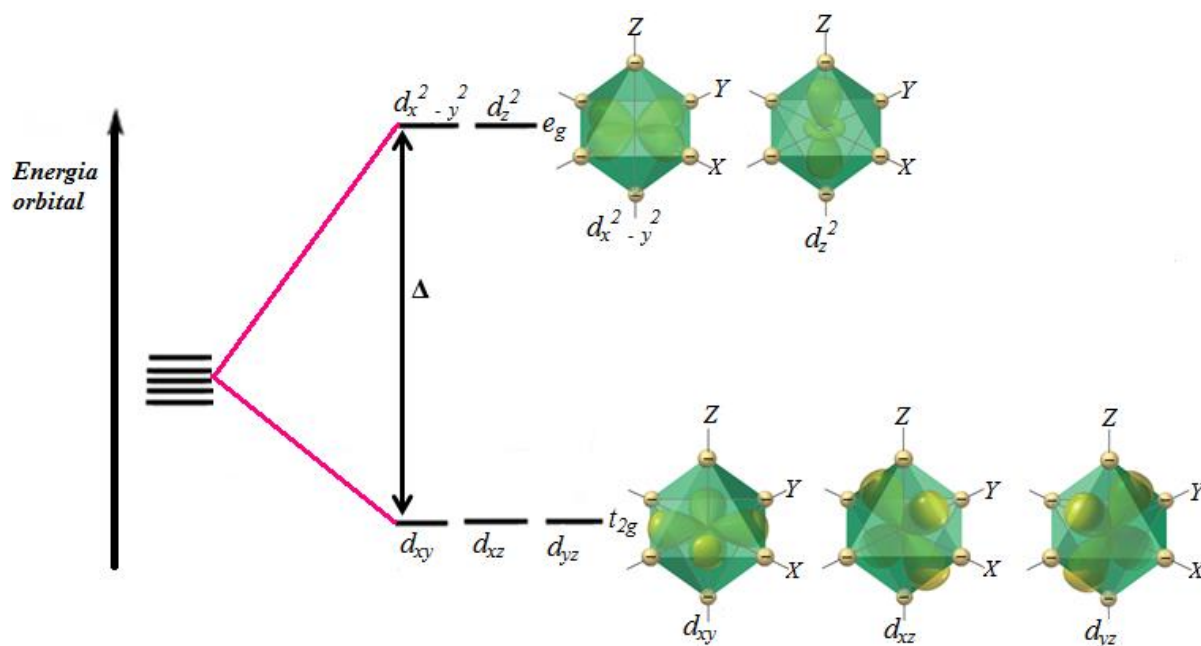


Figura 2.15: Desdobramento do campo elétrico cristalino em um ambiente octaédrico para os orbitais d em uma simetria cúbica (Adaptado da referência [34]).

Já em um ambiente tetraédrico nenhum dos orbitais d se posiciona diretamente em relação aos ligantes. No entanto, neste caso, os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} é que se encontram mais próximos dos ligantes. Ao contrário do que ocorre na estrutura octaédrica, são estes orbitais que sofrerão uma maior repulsão. O desdobramento é invertido comparado com o octaédrico. Como os orbitais d não se posicionam diretamente sobre os ligantes, o desdobramento também é menor neste caso. Na figura 2.16 é mostrado o desdobramento do campo cristalino em um ambiente tetraédrico.

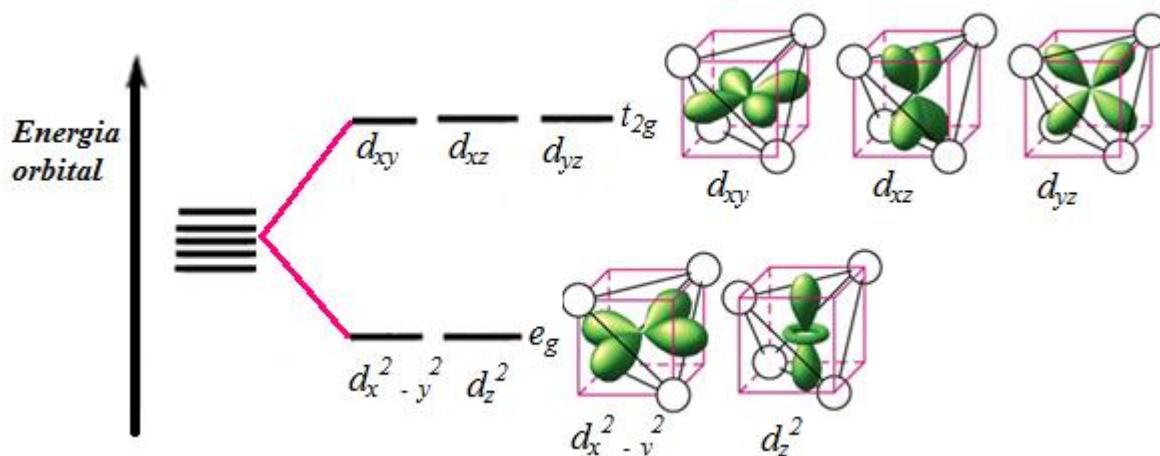


Figura 2.16: Desdobramento do campo elétrico cristalino em um ambiente tetraédrico para os orbitais d em uma simetria cúbica (Adaptado da referência [35]).

O desdobramento dos orbitais d por causa de sua interação com os ligantes em um complexo tem consequências importantes para os complexos de metais de transição, principalmente em suas propriedades ópticas e magnéticas. Por exemplo, a magnitude de Δ determina se um complexo é de alto ou baixo *spin*, o que afeta diretamente suas propriedades magnéticas.

Grandes valores de desdobramento do campo cristalino resultam em um complexo de baixo *spin*. A energia de desdobramento do campo cristalino é maior que a energia emparelhamento (interação Coulombiana), e assim, é energeticamente mais favorável preencher os elétrons em um mesmo orbital do que preencher outros orbitais de energia que estão a grandes distâncias. Nesse caso, a distribuição eletrônica não obedece às regras de Hund.

Já pequenos valores de Δ produzem um complexo de alto *spin*. Neste caso o desdobramento do campo cristalino é menor que a energia de emparelhamento. Os elétrons irão ocupar tanto os níveis e_g quanto t_{2g} , obedecendo às regras de Hund.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

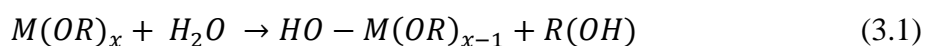
3.1 - Processos de Síntese e Caracterização das Amostras

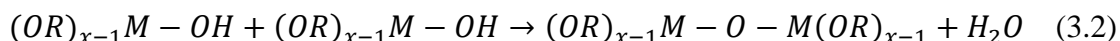
A seguir será apresentada uma breve discussão dos aspectos experimentais envolvidos neste trabalho. Primeiramente é feita uma breve introdução dos vários métodos de síntese e posteriormente uma descrição da preparação das amostras, bem como das técnicas de caracterização utilizadas.

3.1.1 - Método Sol-Gel

O método sol-gel, descoberto em 1846, é baseado na polimerização inorgânica, ou seja, a transição de uma solução em forma coloidal, “*sol*”, para um estado semi-sólido rico em líquido, “*gel*” [36]. Essa transição, característica mais evidente da reação, levou a expressão “processo sol-gel”. Como consequência dessa transição, o sistema inicialmente viscoso adquire um caráter elástico, contudo, a transição é bastante diferente da solidificação elástica de um líquido [37]. O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão coloidal de partículas sólidas em um fluído [38]. O estado gel por sua vez pode ser definido como um estado intermediário entre os estados sólido e líquido, semi-sólido.

Neste método existem basicamente duas diferentes metodologias para obtenção de materiais. A primeira, denominada rota coloidal, é baseada na dispersão das partículas em um meio líquido utilizando sais de metais. Enquanto a segunda, denominada rota polimérica e mais utilizada geralmente, envolve a hidrólise e condensação dos precursores, sendo os alcóxidos metálicos (compostos organo-metálicos) $M(OR)_x$, em que M é metal, R um radical orgânico e O oxigênio, os precursores mais utilizados. As reações de hidrólise e condensação são representadas pelas equações a seguir, respectivamente:





Estas reações se processam de tal maneira que ao alcançar dimensões macroscópicas e se estender através da solução, temos a formação do gel [36]. O gel é submetido então a uma secagem e posteriormente, a um tratamento térmico. Apesar de eficiente, o método possui algumas desvantagens, como por exemplo, o alto custo das matérias primas.

3.1.2 - Método de Reação do Estado Sólido

O método de reação do estado sólido é bastante simples e um dos métodos mais tradicionais para a obtenção de materiais. Em geral, os precursores empregados são óxidos de metais e a técnica consiste basicamente em misturar e homogeneizar quantidades estequiométricas de óxidos de partida, em um almofariz. A mistura é então levada a tratamento térmico para obtenção da fase desejada. O esquema a seguir, figura 3.1, ilustra o procedimento para a síntese de amostras pelo método de reação do estado sólido.

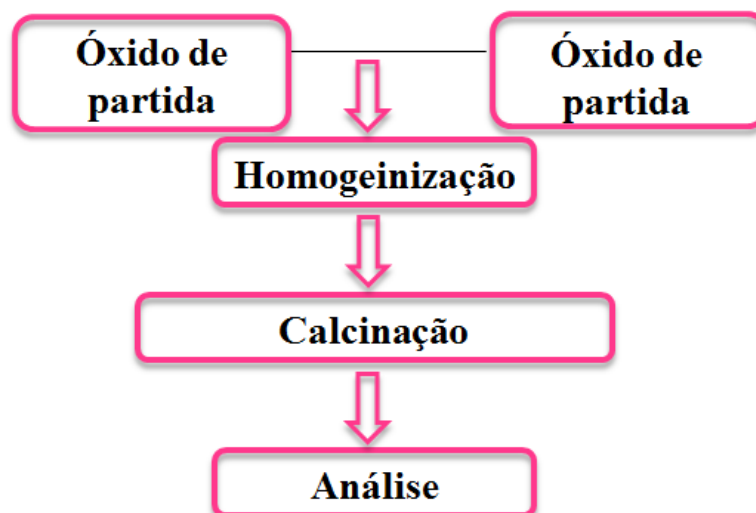


Figura 3.1: Procedimento adotado para a síntese de amostras pelo método de reação do estado sólido.

As vantagens deste método incluem a facilidade e baixo custo quando comparados a outras técnicas de síntese química. Deste modo, este foi o método escolhido para a síntese de todas as amostras na forma massiva (*bulk*) neste trabalho. Foram sintetizadas amostras de Co_3O_4 e BaCoO_3 puras e dopadas, $\text{Co}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,35$) e $\text{Ba}_x\text{Al}_{1-x}\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,20$). Os reagentes de alta pureza utilizados na preparação das amostras da marca *Sigma-Aldrich* estão listados abaixo:

- Co_3O_4 (99,99%);
- Al_2O_3 (98%);
- BaCO_3 (99,99%);
- CoO (99,99%);
- CaCO_3 (99,999%);
- MgO (99,99%);
- SrCO_3 (99,9%);
- Y_2O_3 (99,99%);
- La_2O_3 (99,99%);

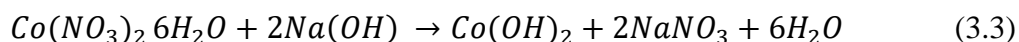
Para o caso dos compostos $\text{Co}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,35$), quantidades estequiométricas de óxidos de Co_3O_4 e Al_2O_3 foram inicialmente misturadas usando um almofariz de ágata, com o objetivo de homogeneizar os óxidos de partida. Posteriormente, os pós misturados foram levados a um forno convencional e calcinados a 1200°C por 24h.

Já a família de compostos $\text{Ba}_x\text{A}_{1-x}\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,20$) para $\text{A} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{La}$ e Y , foi sintetizada usando CoO , BaCO_3 , CaCO_3 , MgO , SrCO_3 , Y_2O_3 e La_2O_3 como materiais de partida. Vários testes foram realizados até ser determinado o melhor processo de tratamento térmico para obtenção da fase desejada. As amostras dopadas com cálcio, por exemplo, foram homogeneizadas e os pós obtidos calcinados a 900°C por 96 horas. Após este primeiro passo os materiais foram maceradas novamente e calcinados a 1000°C por 48 horas sob fluxo de oxigênio. Um procedimento similar foi também realizado para as amostras de BaCoO_3 dopadas com magnésio, estrôncio, ítrio e lantânio. Todas as amostras foram caracterizadas estruturalmente usando difração de raios X, com o objetivo de verificar se a fase desejada foi obtida.

3.1.3 - Método de Co-precipitação

O método de co-precipitação destaca-se por ser um método simples e um dos mais utilizados na obtenção de partículas com um vasto espectro de tamanho. Consiste basicamente, na síntese de materiais a partir de soluções aquosas contendo sais, pela adição de uma base. Entre os vários métodos de síntese de nanomateriais é um dos mais adequados, pois não requer equipamentos de produção sofisticados [39]. Deste modo, a técnica de co-precipitação foi utilizada neste trabalho para síntese de nanopartículas de Co_3O_4 .

Inicialmente uma solução aquosa de nitrato de cobalto II hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,999% *Sigma-Aldrich*) foi preparada. Posteriormente uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH , 99, 99% *Sigma-Aldrich*) foi utilizada para controlar o pH, até atingir o valor desejado (pH 13). O precipitado resultante foi centrifugado, lavado com água destilada várias vezes para eliminar substâncias indesejáveis e depois seco a 50° C. A reação química do processo é dada pela equação:



Para obter o óxido de cobalto os precursores foram calcinados a diferentes temperaturas. O aquecimento provoca a decomposição do hidróxido de cobalto ($\text{Co}(\text{OH})_2$) formando o óxido de cobalto, Co_3O_4 . Foi realizado um estudo em função da temperatura, variando a temperatura de calcinação de 300° C a 1000° C, como também o tempo de calcinação. O diagrama abaixo mostrado na figura 3.2 apresenta a metodologia usada para obter as amostras na forma nanoestruturada.

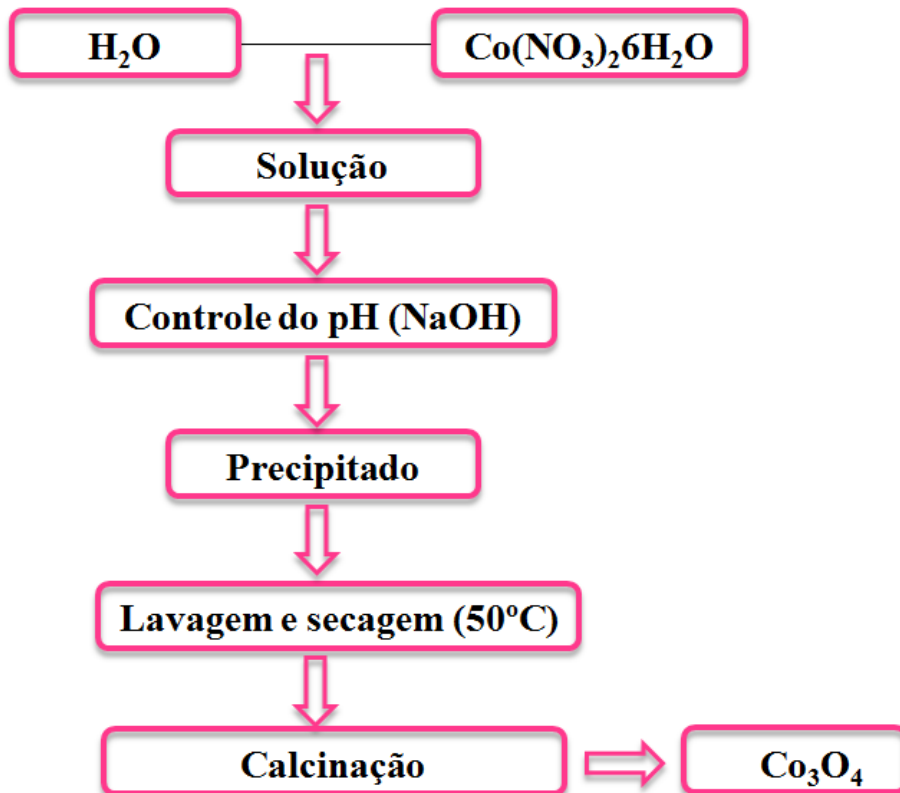


Figura 3.2: Diagrama do método de co-precipitação usado para obtenção das amostras de Co_3O_4 na forma nanoestruturada.

Como no caso das amostras na forma massiva todas as amostras crescidas na forma nanoestruturada foram também caracterizadas estruturalmente, com o objetivo de verificar se a fase única cristalina desejada foi obtida com sucesso.

3.2 - Caracterização Estrutural

A caracterização das amostras neste trabalho, como mencionado anteriormente, foi realizada por meio das técnicas de difração de raios X e absorção de raios X.

3.2.1 - Difração de Raios X

Para a caracterização estrutural foram realizadas medidas de difração de raios X em forma de pó e a temperatura ambiente, usando um difratômetro de marca Panalytical, disponível no laboratório de preparação de materiais do departamento de Física do Campus Itabaiana, com radiação CuK_α (1,54 Å) em um intervalo angular 2θ de 25° a 70°. As amostras foram caracterizadas por DRX com o objetivo de verificar se a fase cristalina desejada foi obtida com sucesso, sem a presença de fase espúria. O refinamento usando o método de Rietveld dos padrões de difração de raios X obtidos foi realizado através do *software* DBWS9807 [40].

O fenômeno de difração de raios X consiste, basicamente, na interação dos raios X com a matéria. Quando a matéria é irradiada por um feixe de partículas de alta energia, os raios X são produzidos pela desaceleração dos elétrons das partículas de alta energia pelos elétrons de um átomo de um elemento alvo. A difração de raios X é uma das principais técnicas de caracterização de materiais cristalinos. Para que ocorra a difração de uma onda em um determinado plano cristalino de um material é necessária uma interferência construtiva entre os planos paralelos do átomo. Se os planos estão separados por uma distância d , a interferência construtiva ocorre quando a diferença de caminho entre a onda incidente e a onda difratada é um número inteiro de comprimento de onda, ou seja:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.4)$$

A equação acima é conhecida como lei de *Bragg*, onde θ é o ângulo de incidência. Cada material produz um padrão de difração único. Comparando difratogramas teóricos com experimentais é possível fazer um estudo qualitativo, bem como quantitativo a respeito de um material.

O estudo quantitativo dos padrões de difração obtidos foi realizado utilizando o método *Rietveld* [41]. Este método consiste em ajustar uma curva teórica a um padrão de difração experimental minimizando a diferença entre as intensidades calculadas e observadas (método dos mínimos quadrados). A quantidade minimizada no refinamento é dada pela seguinte equação:

$$S_y = \sum_i W_i (Y_{(obs)i} - Y_{(calc)i})^2 \quad (3.5)$$

onde $Y_{(obs)i}$ é a intensidade observada, $Y_{(calc)i}$ é a intensidade calculada, para o i -ésimo ponto e W_i é o peso de cada intensidade.

Nos resultados que serão apresentados posteriormente foi utilizada como função perfil para ajuste dos picos de difração a função *Pseudo Voigt*. Em um bom refinamento o padrão calculado deve se aproximar o máximo possível do padrão experimental, além disso, no método de refinamento *Rietveld* existem alguns fatores de confiança do refinamento, que indicam se o ajuste foi obtido com sucesso e confiabilidade, conhecidos como fatores ou índices *R*. Sendo um dos fatores mais significativos o fator R_{-WP} (*R-Weighted Pattern*). Na prática, um coeficiente R_{-WP} com valores obtidos entre 2 a 10% indica um bom refinamento [42]. Outro fator muito utilizado é o *Goodness-of-fit* representado por χ^2 (chi-quadrado ou *S*) que a cada passo do refinamento tende a um valor próximo a um, indicando um bom ajuste.

Através do ajuste do padrão experimental é possível obter informações sobre os parâmetros estruturais das amostras, como por exemplo, a largura a meia altura (FWHM) dos picos de difração. Que pode ser usada para calcular o tamanho médio das partículas por meio da equação de *Scherrer*:

$$\beta = \frac{k\lambda}{t \cos\theta} \quad (3.6)$$

onde $\beta = (\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2)^{\frac{1}{2}}$ é a largura a meia altura do pico de difração, λ é o comprimento de onda da radiação e k é uma constante de proporcionalidade relacionada a forma da partícula e reflexão [43].

3.2.2 - Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

O desenvolvimento da espectroscopia de absorção de raios X (X ray Absorption Spectroscopy-XAS) como uma técnica de caracterização de materiais foi estabelecido somente na década de 70, com a criação dos laboratórios de radiação síncrotron [44]. Para a produção de radiação síncrotron partículas carregadas (elétrons ou pósitrons) aceleradas a velocidades próximas a da luz são defletidas por campos magnéticos, produzindo radiação síncrotron, que consiste em um intenso feixe de luz de amplo espectro de energia.

Quando a radiação eletromagnética incide sobre a matéria ela pode ser absorvida ou espalhada por diversos processos (espalhamento elástico, espalhamento inelástico, efeito fotoelétrico, fluorescência). No processo de absorção de raios X, um fóton de raios X é absorvido, excitando um elétron de um nível mais interno e criando assim um fotoelétron que se propaga como uma onda esférica no material. O fotoelétron é criado com certa energia cinética, sendo espalhado pelos átomos vizinhos e produzindo interferências.

A absorção de raios X é medida através do coeficiente de absorção (μ) que é característico de cada material, em função do número de fótons incidentes. A intensidade do feixe transmitido I , após atravessar um material de espessura x (ver figura 3.3) pode ser descrita matematicamente pela equação:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.7)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente.

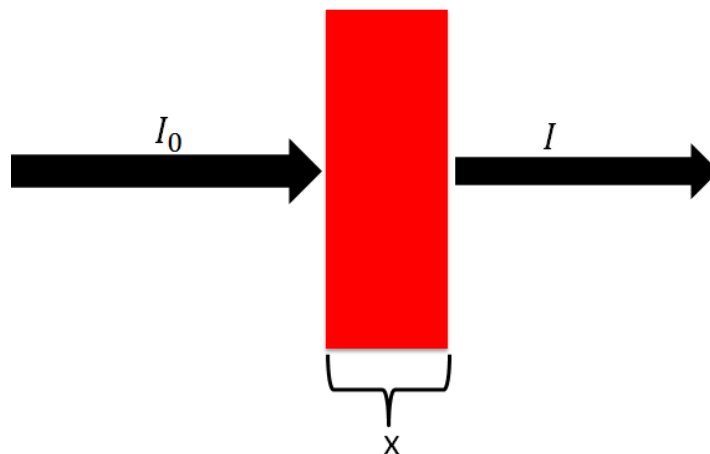


Figura 3.3: Representação esquemática da absorção de raios X.

Em geral, o espectro de absorção de raios X é dividido em três regiões (ver figura 3.4): pré-borda, XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) e EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*).

A região pré-borda, primeira região do espectro de absorção, é caracterizada por transições eletrônicas com absorção de energia menores que a energia de ligação, produzindo somente pequenas oscilações no espectro.

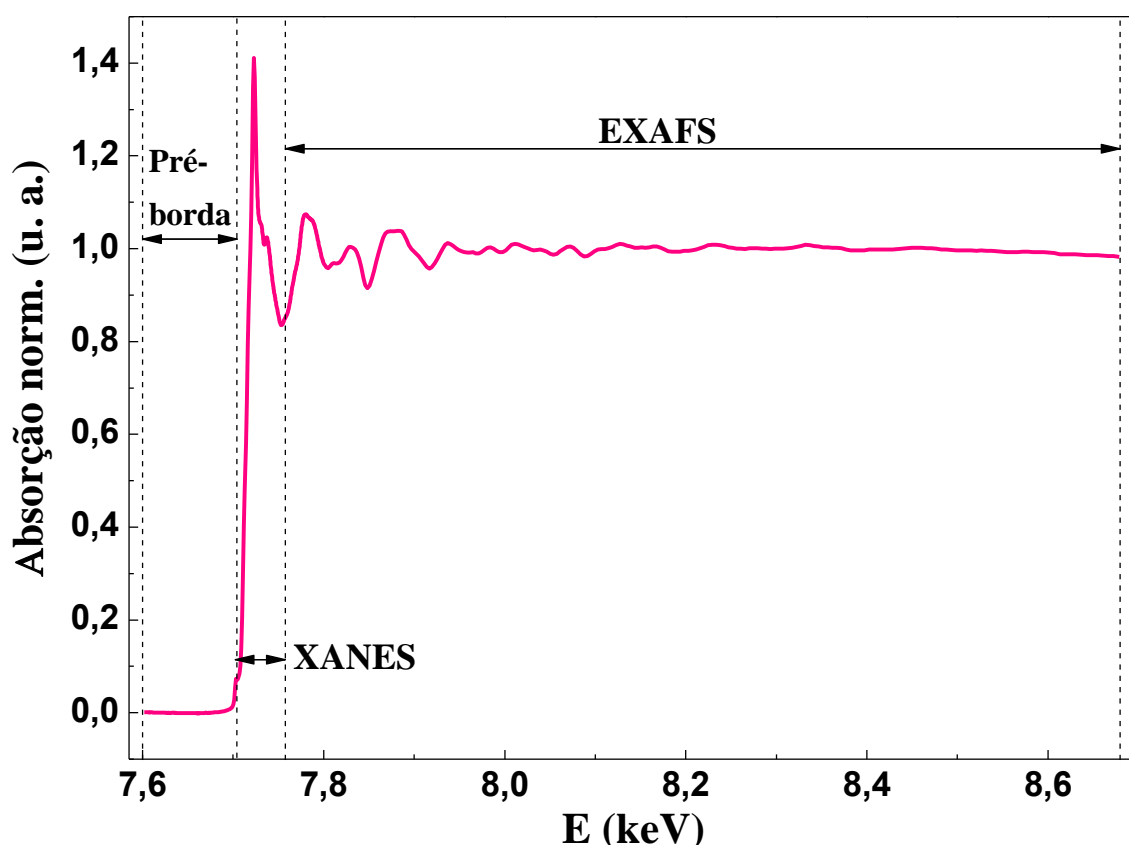


Figura 3.4: Exemplo de um espectro de absorção de raios X na borda K do Co para uma amostra de Co_3O_4 sintetizada neste trabalho, mostrando as regiões de pré-borda, XANES e oscilações de EXAFS.

Já a região XANES, compreendida entre o final da pré-borda até aproximadamente 50 eV além da borda, é caracterizada pelo aumento abrupto no espectro de absorção (borda de absorção), a energia do fóton de raios X incidente, neste caso é suficiente pra excitar elétrons dos níveis mais internos, porém o fotoelétron excitado possui baixa energia cinética, favorecendo espalhamentos múltiplos entre o fotoelétron e os átomos vizinhos, de forma que esta região possui essencialmente informações sobre a estrutura eletrônica do material.

Pelo fato da interpretação de espectros XANES não ser de fácil compreensão devido ao espalhamento múltiplo do fotoelétron, a análise dessa região é feita de forma qualitativa

pela comparação, por exemplo, de espectros de absorção experimentais com espectros de absorção de padrões de referencia disponíveis.

Finalmente na região de EXAFS, compreendida na faixa de 50 *eV* após a borda de absorção, considera-se o envolvimento de somente dois átomos, o átomo absorvedor e o retroespalhador, o fotoelétron sai do átomo com alta energia cinética, favorecendo o espalhamento simples. As oscilações de EXAFS resultam da interferência entre a função de onda do fotoelétron e a onda retroespalhada, sendo possível obter informações sobre a distância e número de átomos vizinhos.

Ao analisarmos os espectros de absorção de raios X desta região, devido a sua dependência da natureza ondulatória do fotoelétron, é comum a conversão para o numero de onda do fotoelétron:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (3.8)$$

onde *k* é o módulo do vetor de onda do fotoelétron, *m* é a massa do elétron, *E* é a energia do fóton absorvido e *E*₀ é a energia de ligação do elétron excitado.

As medidas de absorção de raios X neste trabalho foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron na linha XAFS-1, no modo transmissão (a intensidade é medida antes e depois da interação com a amostra), mediante submissão de proposta (XAFS1-14199), com o objetivo de observar a absorção na região pré-borda do cobalto em diferentes temperaturas e possivelmente avaliar a separação causada pelo efeito do campo elétrico cristalino.

Para realização das medidas as amostras foram primeiramente peneiradas por uma peneira de abertura de malha 20 μ m, e posteriormente decantadas em uma membrana, com massa de 10mg. Esta massa foi escolhida de modo a produzir um contraste de absorção suficiente na região da borda de absorção de interesse, neste caso a borda K do cobalto, a ser detectada. A temperatura de medida das amostras foi controlada utilizando um criostato de hélio com capacidade de variar a temperatura no intervalo de 15 - 300 *K*. A calibração na escala de energia dos espectros de absorção foi realizada através da medida simultânea do espectro padrão e da amostra em estudo. Para análise dos espectros obtidos foi utilizado o pacote IFEFIT [45].

3.3 - Caracterização Magnética

A caracterização magnética foi realizada através de medidas de magnetização utilizando um magnetômetro SQUID (*Superconductor Quantum Interference Device*) da Quantum Design, que possui um sistema altamente sensível, permitindo realizar medidas magnéticas em campos de 70 kOe em intervalos de temperatura de 2 - 400 K.

Basicamente, o magnetômetro SQUID consiste de um anel supercondutor interrompido por 2 junções Josephson (JJ). A junção Josephson é formada por dois supercondutores separados por uma camada isolante, como mostrado na figura 3.5.

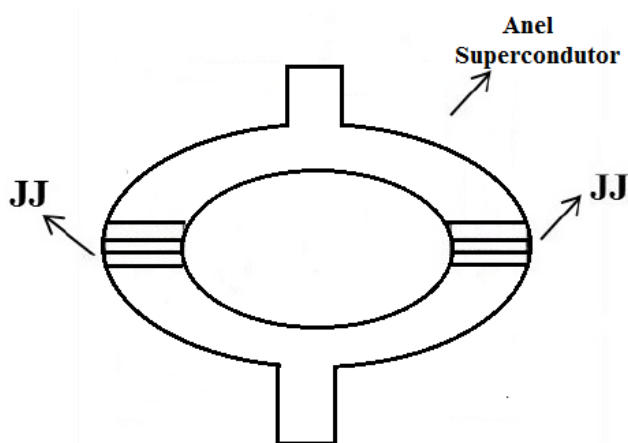


Figura 3.5: Sensor SQUID ilustrando o anel supercondutor e as junções Josephson (Adaptado da referência [46]).

Seu princípio de funcionamento é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético. Experimentalmente, o efeito Josephson se caracteriza por uma corrente crítica abaixo da qual a junção é supercondutora. O sistema de manipulação da amostra do SQUID permite mover a amostra através das bobinas de detecção, gerando uma corrente que é convertida em uma voltagem de saída pelo sensor SQUID. O processo de medida consiste, basicamente em medir o sinal gerado quando a amostra é movida pelo sistema de bobinas. Para a realização das medidas a amostra em pó é colocada em uma cápsula plástica e inserida em canudo plástico, que por sua vez é ajustado no extremo da vareta do SQUID.

Neste trabalho a caracterização magnética foi realizada através de medidas de magnetização em função da temperatura ($MvsT$) e em função do campo magnético ($MvsH$). Foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura, com campo magnético aplicado de 1 kOe e também, no modo ZFC-FC (*Zero Field Cooling-Field Cooling*). Na

medida no modo *ZFC* a amostra é resfriada a campo nulo, enquanto no modo *FC*, a amostra é resfriada na presença de um campo magnético. As medidas da magnetização em função do campo foram realizadas com campo magnético variando de $-70 \leq H \leq 70 \text{ kOe}$. Estas medidas foram realizadas no Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos (GPOMS) do instituto de física “*Gleb Wataghin*” da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados experimentais são dispostos em duas partes, inicialmente apresentaremos os dados obtidos para as amostras policristalinas de Co_3O_4 pura e dopadas ($\text{Co}(\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_4)$) sintetizadas via reação do estado sólido e co-precipitação. Posteriormente, serão expostos os resultados e análises para as amostras de BaCoO_3 pura e dopadas ($\text{Ba}_x\text{Al}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$) obtidas pelo método químico de reação do estado sólido.

4.1 - A Família de Compostos $\text{Co}(\text{Co}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,35$)

Como mencionado anteriormente o Co_3O_4 ($\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$) apresenta uma estrutura cristalina espinélio normal com simetria cúbica pertencente ao grupo espacial $Fd-3m$. Apesar de este composto possuir íons em diferentes estados de oxidação (Co^{2+} em sítios tetraédricos e Co^{3+} em sítios octaédricos) ele é um antiferromagneto que na sua forma massiva possui uma temperatura de transição de 30 K.

Resultados reportados na literatura [16, 32] mostram que nos metais de transição $3d$ há uma forte interação da órbita dos elétrons com a rede cristalina. Este fato produz o conhecido efeito de ancoragem da órbita, e por consequência do momento angular orbital (*quenching* do momento angular orbital). Deste modo, o momento magnético do íon tem apenas a contribuição de *spin*, gerando o estado chamado de *S-puro*. A origem microscópica desse efeito é devido ao campo elétrico gerado pelos íons vizinhos (campo elétrico cristalino) o qual provoca a quebra da degenerescência dos níveis de energia dos orbitais d . No caso do Co_3O_4 , esse efeito gera um estado fundamental tripleto, t_{2g} , para o sítio octaédrico e um estado fundamental duplamente degenerado, e_g , para o sítio tetraédrico. À distância em energia entre os níveis t_{2g} e e_g para o íon Co^{3+} em um sítio B é cerca de 2,35 eV, já entre os níveis e_g e t_{2g} para o íon Co^{2+} em um sítio A é bem menor, cerca de 0,45 eV [47].

Se fizermos a distribuição eletrônica segundo as regras de *Hund*, no caso do íon Co^{3+} no sítio octaédrico que apresenta configuração eletrônica $3d^6$, ou seja, seis elétrons na camada $3d$, os cinco primeiros elétrons entram com *spin* para cima (ocupando tanto os orbitais t_{2g}

quanto e_g) a fim de maximizar a componente do *spin*. E o sexto elétron, por causa do princípio de exclusão de *Pauli* deve ter *spin* para baixo, o que resultaria em um *spin* total, $S = 2$. Já para o íon Co^{2+} no sítio tetraédrico que tem configuração eletrônica $3d^7$, ou seja, sete elétrons na camada $3d$, semelhantemente, os cinco primeiros elétrons ocupam os orbitais (e_g e t_{2g}) com *spin* para cima e os dois últimos elétrons ocupam os orbitais com *spin* para baixo, resultando em um *spin* total, $S = \frac{3}{2}$. Contudo, por causa do grande desdobramento de campo cristalino em um ambiente octaédrico (ver seção 2.2), neste composto, é mais energeticamente favorável para os elétrons do Co^{3+} ocupar duplamente os níveis de energia t_{2g} ao invés de ocupar os níveis e_g que estão localizados a grandes distâncias em energia. Assim, os momentos magnéticos se cancelam aos pares e o *spin* total é zero ($S = 0$) para os íons Co^{3+} e o estado é chamado de baixo *spin*. Por outro lado, os íons Co^{2+} localizados nos sítios tetraédricos sofrem uma separação de campo cristalino muito menor, e, portanto, os elétrons ocupam ambos os orbitais e_g e t_{2g} , (conforme previsto nas regras de *Hund*) resultando em um estado de alto *spin* $S = \frac{3}{2}$. Como podemos observar as regras de *Hund* não são totalmente aplicadas para esse composto, ou seja, apesar do íon Co^{3+} apresentar um momento magnético diferente de zero para o íon isolado, o seu comportamento é afetado pela presença do campo cristalino dentro do material. Uma vez que o momento magnético no sítio B é anulado, a resposta magnética nesse material vem da interação antiferromagnética entre os Co^{2+} em sítios A.

Muitas das propriedades magnéticas dos materiais com estrutura espinélio podem ser entendidas em termos da interação de troca negativa entre os íons em sítios A e B, de modo que estas propriedades são determinadas pelos valores de três interações de troca J_{AB} , J_{AA} , e J_{BB} . No caso do óxido de cobalto ocorrem somente interações entre os íons em sítios A (Co^{2+}), já que os íons Co^{3+} em sítios B são diamagnéticos como consequência da separação dos orbitais d pelo campo cristalino octaédrico. O ordenamento magnético devido a somente interações A-A não tem sido muito observado, porque a interação de troca J_{AA} é pequena e tal ordenamento seria de se esperar ocorrer a muito baixas temperaturas. No entanto, em comparações com outros espinélios, o Co_3O_4 exibe fortes interações entre os íons divalentes em sítios tetraédricos [47].

É surpreendente a alta temperatura de ordenamento observada no composto Co_3O_4 . Assim como o óxido de cobalto, as ferritas de zinco (ZnFe_2O_4), cádmio (CdFe_2O_4) e cromo (ZnCr_2O_4) apresentam uma estrutura do tipo espinélio normal com os íons de zinco (Zn) e cádmio (Cd) ocupando os sítios tetraédricos e os íons ferro (Fe) e cromo (Cr) ocupando os

sítios octaédricos. Uma vez que a interação entre os íons de ferro e cromo em sítios do tipo B é antiferromagnética, os sistemas possuem transições para temperaturas abaixo de 10, 13 e 12,5 K, respectivamente [48-51], bem menores do que as observadas no composto Co_3O_4 ($T_N \approx 30$ K).

De uma maneira geral podemos afirmar que os compostos citados acima possuem algumas similaridades com o Co_3O_4 : *i*) não há momento magnético no sítio tetraédrico para as ferritas de zinco e cádmio, *ii*) a interação magnética ocorre via íons Fe^{3+} - Fe^{3+} ou Cr^{3+} - Cr^{3+} situados em sítios octaédricos. Por outro lado, independentemente do efeito de campo cristalino, podemos apresentar as seguintes diferenças: *i*) os íons de Cd e Zn possuem orbitais *d* completamente preenchidos e *ii*) há uma mudança no esquema de níveis de campo cristalino para esse sítio. Uma avaliação da constante de troca usando uma aproximação de campo molecular ($J = \frac{3K_B T}{2S(S+1)Z}$, onde *Z* é o número de primeiros vizinhos, *T* é a temperatura de ordenamento e *S* é o spin total) dá $J/k_B = 3$ K para $T = 30$ K, $z = 4$ e $S = 3/2$ (Co_3O_4); $J/k_B = 0,28$ K para $T = 10$ K, $z = 6$ e $S = 5/2$, (ZnFe_2O_4); $J/k_B = 0,37$ K para $T = 13$ K, $z = 6$ e $S = 5/2$, (CdFe_2O_4) e $J/k_B = 0,36$ K para $T = 12,5$ K, $z = 6$ e $S = 5/2$, (ZnCr_2O_4);.

Contudo, apesar das similaridades entre os compostos acima mencionados, os íons Co^{3+} em sítios octaédricos do composto Co_3O_4 são baixo *spin*, isto é, os orbitais e_g são vazios, enquanto os orbitais *d* dos íons Zn e Cd situados em sítios tetraédricos são completamente preenchidos. Com o objetivo de testar o papel dos orbitais e_g vazios na interação antiferromagnética entre íons Co^{2+} nós crescemos amostras de Co_3O_4 dopadas com Al^{3+} que não possui elétrons em orbitais *d*.

A figura 4.1 mostra os padrões de difração de raios X a temperatura ambiente e os parâmetros de rede obtidos do refinamento Rietveld para as amostras $\text{Co}(\text{Co}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ para $0 \leq x \leq 0,35$. As linhas sólidas em vermelho e verde significam o padrão calculado e a sua diferença com o resultado experimental, respectivamente. As barras verticais indicam o padrão de difração encontrado na literatura (PDF 01-076-1802) para esse composto. As análises dos padrões de DRX confirmam que a fase única foi obtida com sucesso para todas as amostras. As amostras apresentaram simetria cristalina cúbica pertencente ao grupo espacial *Fd-3m*. Os parâmetros de rede extraídos das análises de refinamento mostram que para as amostras dopadas houve uma ligeira redução nos valores dos parâmetros obtidos. Este fato pode ser explicado devido à diferença de raio iônico. Como mostrado na tabela 4.1 o dopante apresenta raio iônico ligeiramente menor que os íons de cobalto.

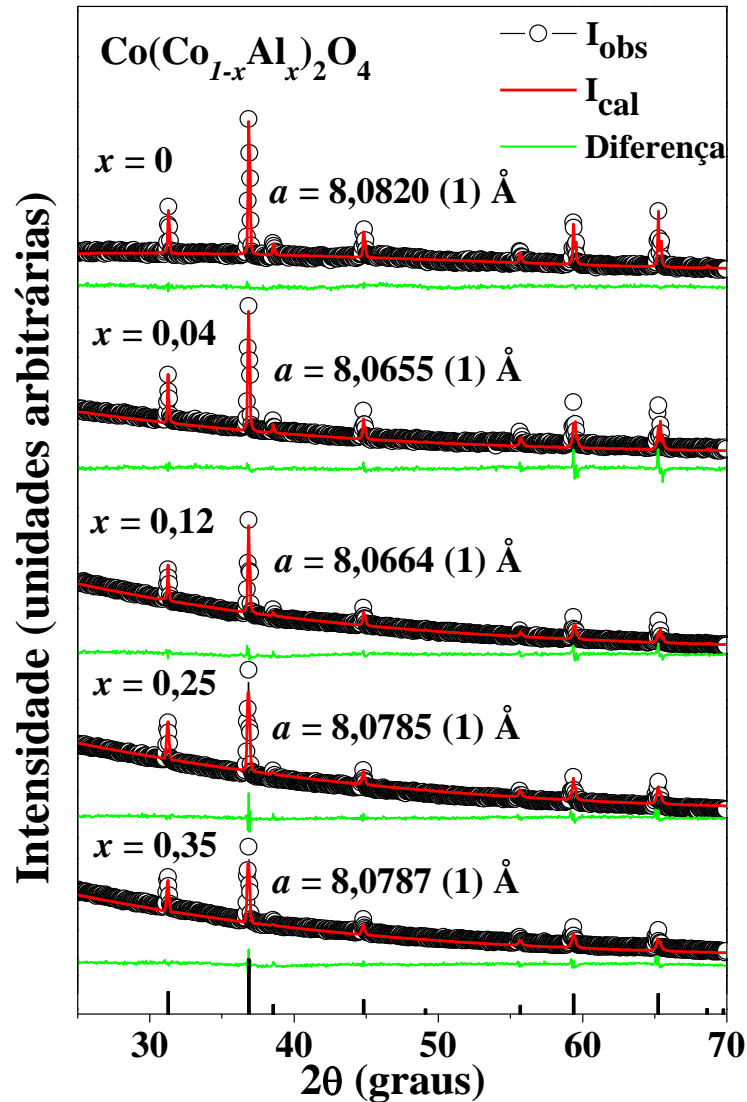


Figura 4.1: Padrões de difração de raios X para as amostras de Co_3O_4 dopadas com Al na forma massiva. As linhas sólidas em vermelho e verde significam o padrão calculado e a sua diferença com o resultado experimental, respectivamente. As barras verticais em preto indicam o padrão de difração encontrado na literatura (PDF 01-076-1802) para esse composto.

Tabela 4.1: Raio iônico para os íons de cobalto e alumínio em diferentes ambientes cristalinos.

Íon	Carga	Coordenação	Estado de <i>Spin</i>	Raio iônico (nm)
Co	2	Tetraédrica	Alto <i>spin</i>	0,580
		Octaédrica	Baixo <i>spin</i>	0,650
			Alto <i>spin</i>	0,745
	3	Octaédrica	Baixo <i>spin</i>	0,545
			Alto <i>spin</i>	0,610
	4	Tetraédrica	-	0,400
Octaédrica		Alto <i>spin</i>	0,530	
Al	3	Tetraédrica	-	0,390
		Octaédrica	-	0,535

A figura 4.2 apresenta a medida de magnetização em função da temperatura realizada com campo aplicado de 1 kOe para a amostra policristalina de Co_3O_4 em sua forma massiva, sintetizada pelo método de reação do estado sólido para $x = 0$. No destaque da parte superior da figura, a curva do inverso da susceptibilidade, $\chi_p (= \chi - \chi_0)$, em função da temperatura é mostrada. As linhas sólidas em vermelho no gráfico representam um ajuste por uma lei de *Curie-Weiss*. No destaque da parte inferior da figura a derivada da susceptibilidade em função da temperatura também é apresentada. A linha pontilhada a $T = 30$ K representa a temperatura de transição magnética (temperatura de *Néel*) do composto [16].

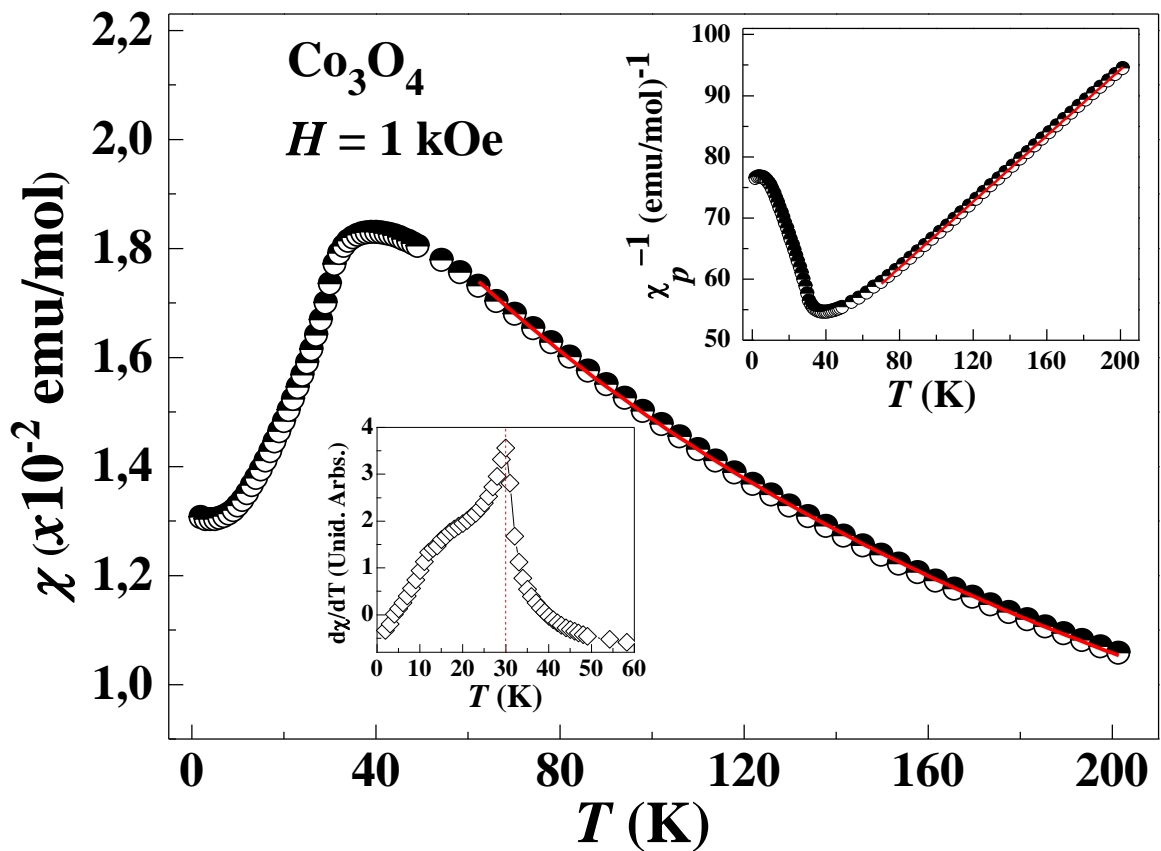


Figura 4.2: Susceptibilidade em função da temperatura medida aplicando um campo magnético de 1 kOe Oe na amostra de Co_3O_4 em sua forma massiva. No destaque da parte superior nós mostramos o inverso da susceptibilidade ajustada a uma lei de *Curie-Weiss* e no destaque da parte inferior a derivada da susceptibilidade em função da temperatura é mostrada.

Como se pode observar há uma boa concordância dos dados obtidos com aqueles apresentados por Ikeda *et al* [16]. A curva apresenta o comportamento esperado para um material antiferromagnético, ou seja, a susceptibilidade apresenta um pico a $T = T_N (\approx 30$ K), decai como $\frac{C}{(T+\theta)}$ para $T > T_N$ e diminui na região ordenada ($T < T_N$). Por outro lado, o destaque da parte superior da figura mostra que a curva do inverso da susceptibilidade segue

um comportamento linear (ver equação 2.11). As constantes obtidas dos ajustes realizados foram $C = 2,75$ K emu/mol, $\chi_0 = 0,0019$ emu/mol Oe, $\theta_{CW} = -114$ K e $\mu_{eff} = 4,69 \mu_B$. O valor negativo obtido para a temperatura paramagnética de Curie-Weiss (θ_{CW}) é indicativo de interações antiferromagnéticas entre íons de cobalto. Além disso, o valor do momento magnético efetivo é ligeiramente maior do que o esperado para íons Co^{2+} em sítios tetraédricos no estado alto *spin* ($S = \frac{3}{2}$ e $L = 0$).

Na figura 4.3 são apresentadas as curvas de susceptibilidade em função da temperatura realizadas para as amostras de Co_3O_4 dopadas com Al em sua forma massiva. No destaque da parte superior da figura são mostradas as curvas de $\chi_p (= \chi - \chi_0)$ em função de T e no destaque da parte inferior, as derivadas da susceptibilidade em função da temperatura são mostradas. A linha pontilhada a $T = 30$ K representa a temperatura de Néel do composto na forma massiva.

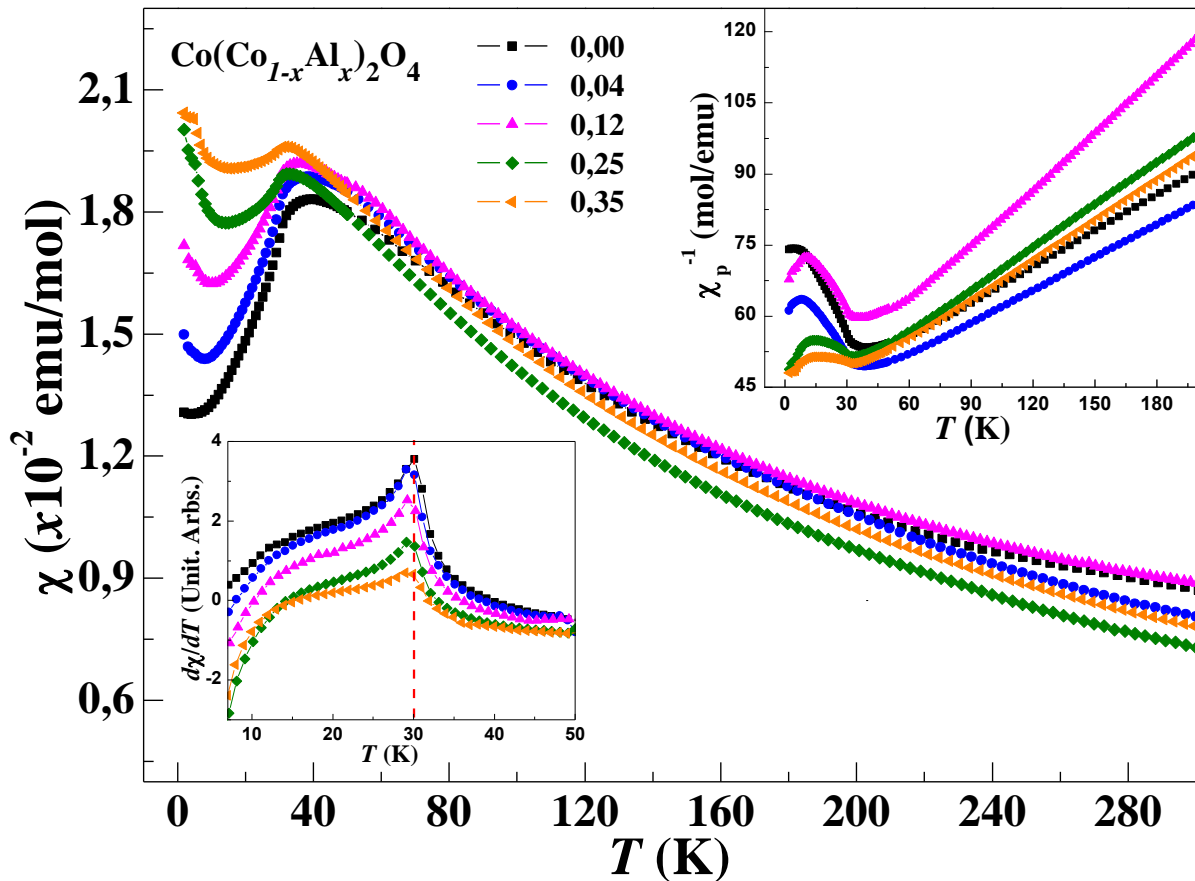


Figura 4.3: Curva da susceptibilidade em função da temperatura medida aplicando um campo magnético de 1 kOe nas amostras $\text{Co}(\text{Co}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$. No destaque da parte superior são mostradas as curvas de $\chi_p (= \chi - \chi_0)$ em função de T e no destaque da parte inferior nós mostramos a derivada da susceptibilidade em função da temperatura.

Apesar dos picos nas curvas de magnetização obtidas apresentarem uma pequena variação com o aumento da concentração de dopante, o gráfico da derivada da susceptibilidade mostra um pico a $T = 30$ K para todas as amostras, indicando que não ocorreu mudança na temperatura de Néel do composto com a dopagem. O resultado obtido pode estar indicando que os orbitais e_g vazios dos íons Co^{3+} localizados em sítios octaédricos não desempenham um papel importante na interação AFM entre íons Co^{2+} em sítios tetraédricos.

O íon de alumínio possui estado de oxidação 3+, sendo um cátion trivalente é esperado que ele exiba uma forte preferência pela ocupação de sítios B na estrutura espinélio normal do Co_3O_4 , assim como os íons Co^{3+} . Além disso, é bem conhecido que a magnetização diminui linearmente com a inserção de íons não magnéticos na estrutura, como por exemplo, o Al [52]. Diferentemente, neste caso, é observado um ligeiro aumento da magnetização na região de baixas temperaturas com o aumento da dopagem, que pode estar relacionado a possíveis efeitos de frustração dos *spins*.

As constantes obtidas dos ajustes das curvas de magnetização a uma lei de *Curie-Weiss* modificada $\left(\chi = \chi_0 + \frac{C}{(T+\theta)}\right)$ são apresentadas na tabela 4.2. De fato, o ajuste para todas as amostras forneceu valores da temperatura de *Curie-Weiss* no intervalo de $100 < \theta_{CW} < 160$ K maiores do que a temperatura de Néel do composto. Os valores obtidos para θ_{CW} são negativos, como esperado para interações antiferromagnéticas entre os íons. Pelo cálculo dos parâmetros de frustração, $f \left(= \left|\frac{\theta_{CW}}{T_N}\right|\right)$, foram obtidos valores na faixa de $4 < f < 5$ (ver tabela 4.2). Estes valores do parâmetro f permite nos dizer que o material tem um nível moderado de frustração. Os valores de f raramente excedem 10 [53] e alguns exemplos de grandes valores do parâmetro f foram obtidos para o MnSc_2S_4 ($f = 11$) e FeSc_2S_4 ($f > 900$) [54], ZnCr_2O_4 ($f = 24$) [55], K_2IrCl_6 ($f = 10$) [56] e FeF_3 ($f = 16$) [57]. Se levarmos em consideração a constante de Curie $C (= 2,0756 \times 10^{-25} N p^2)$, onde N é o número de íons paramagnéticos e p é o momento efetivo em magnétons de Bohr, ver equação 2.10) e ajustarmos uma lei de *Curie* na região de baixa temperaturas onde a magnetização apresenta um aumento (ver figura 4.3) um número de cobaltos não interagentes ≤ 1 % pode ser encontrado. Por fim, as curvas do inverso da susceptibilidade em função da temperatura mostradas anteriormente apresentam um comportamento linear, como esperado na região PM acima da temperatura de transição.

Tabela 4.2: Constantes extraídas dos ajustes a uma lei de *Curie-Weiss* das curvas do inverso da susceptibilidade para as amostras $\text{Co}(\text{Co}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$.

Concentração	C (K emu/mol)	θ_{CW} (K)	f
$x = 0$	2,75	- 114	3,8
$x = 0,04$	4,35	- 160	5,3
$x = 0,12$	2,54	-100	3,3
$x = 0,25$	3,34	- 128	4,2
$x = 0,35$	3,57	-136	4,5

A figura 4.4 mostra os valores do momento magnético efetivo calculados a partir dos ajustes das curvas do inverso da susceptibilidade (χ_p^{-1}) a uma lei de *Curie-Weiss* na região paramagnética. Na parte inferior da figura, a linha tracejada em verde representa o momento magnético efetivo calculado para o estado S puro ($g_J \sqrt{S(S+1)}$) do Co^{2+} , ou seja, considerando apenas a contribuição de spin, (neste caso $g_J = 2$ e $S = \frac{3}{2}$), enquanto que a linha pontilhada em azul acima o momento magnético efetivo é calculado considerando um momento angular total J ($g_J \sqrt{J(J+1)}$), neste caso $J = L + S$ ($L = 3$ e $S = \frac{3}{2}$).

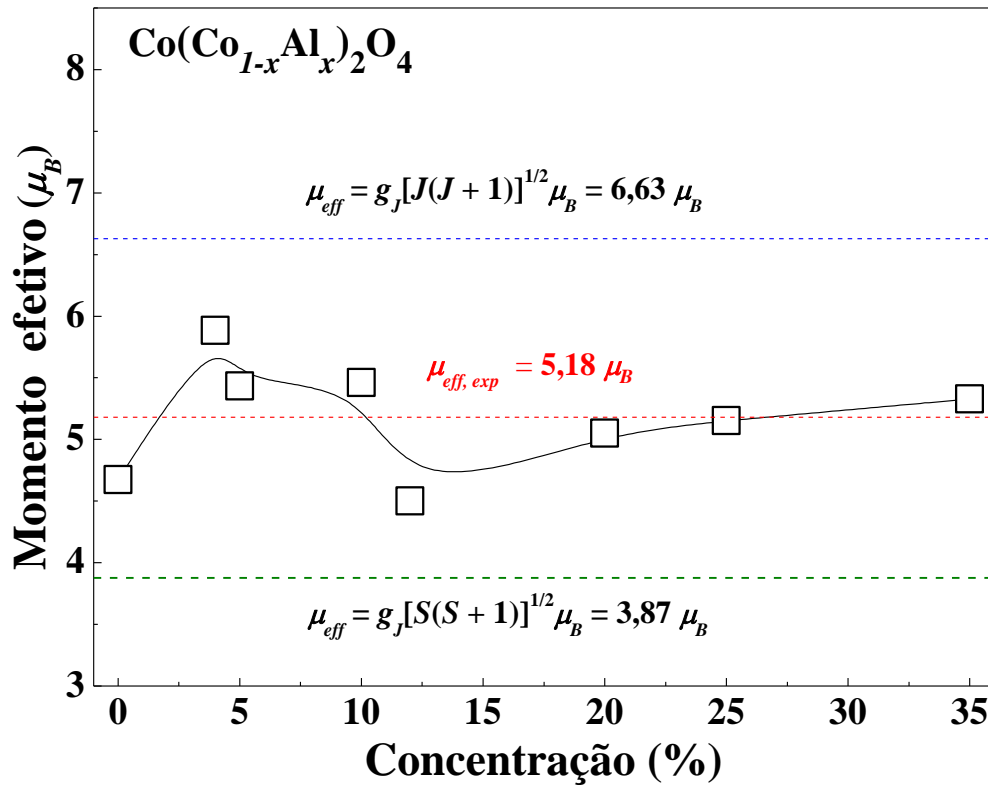


Figura 4.4: Momentos efetivos calculados para as amostras $\text{Co}(\text{Co}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ na forma massiva. As linhas tracejadas na parte superior e inferior significam o momento efetivo calculado considerando o estado S puro e o estado $J = L + S$, respectivamente.

Dados experimentais mostram que o momento magnético de *spin* é $S = 0$ para os íons Co^{3+} nos sítios octaédricos [17, 47], e deste modo a contribuição para o momento magnético nesse composto vem dos íons Co^{2+} em sítios tetraédricos, como mencionado anteriormente. Contudo, medidas de ressonância paramagnética eletrônica mostram uma linha com $g = 2,19$ [58] indicando que há alguma contribuição orbital para o momento magnético total. Realmente, os valores do momento efetivo calculados a partir da constante de Curie ($\mu_{eff} = \sqrt{8C}$) obtida das medidas do inverso da susceptibilidade dão um valor médio de $5,18 \mu_B$ que é um valor maior do que o valor do momento para o estado S puro e menor do que o valor do momento para o estado com $J = L + S$. Assim, esse resultado pode ser interpretado como uma evidência de que o momento magnético orbital não é totalmente eliminado pelo campo elétrico cristalino. No entanto, Jesus e colaboradores [59] mostram que em materiais com estrutura espinélio, mesmo em sua forma massiva, pode estar presente algum nível de desordem catiônica dos íons trivalentes e divalentes entre tetraedros e octaedros. No caso particular da estrutura espinélio inversa de cobaltitas, não descartamos que a migração de íons de cobalto de sítios octaédricos para tetraédricos possa estar contribuindo com o aumento do momento magnético efetivo obtido.

É bem conhecido que materiais com tamanhos nanométricos apresentam propriedades físicas distintas daquelas que são apresentadas em sua forma massiva. Para o óxido de cobalto não é diferente, observou-se neste composto que com a redução de tamanho para a ordem nanométrica, as modificações na superfície das nanopartículas que podem ocorrer alteram a valência e o estado magnético [58]. Neste sentido, nós produzimos algumas amostras na forma nanoestruturada de Co_3O_4 . A figura 4.5 mostra os padrões de difração de raios X obtidos para amostras de Co_3O_4 , sintetizadas usando o método de co-precipitação na forma nanoestruturada e o padrão de difração obtido para uma amostra na forma massiva, para efeitos de comparação. Primeiramente foi realizado um estudo em função da temperatura para essas amostras, variando a temperatura e o tempo de calcinação. Todas as medidas de difração de raios X foram realizadas a temperatura ambiente e analisadas por refinamento *Rietveld*. As linhas sólidas em vermelho e verde significam o padrão calculado e a sua diferença com o resultado experimental, respectivamente. As barras verticais indicam o padrão de difração encontrado na literatura (PDF 01-076-1802) para esse composto. As análises dos padrões de DRX confirmam que a fase única foi obtida com sucesso para todas as amostras de Co_3O_4 . As amostras apresentaram simetria cristalina cúbica pertencente ao grupo espacial $Fd-3m$. O cálculo dos tamanhos foi realizado utilizando a equação de *Scherrer* após subtração da largura

instrumental de uma amostra padrão de hexaborato de lantânio (LaB_6). Como pode ser observado um bom refinamento foi obtido para todas as amostras.

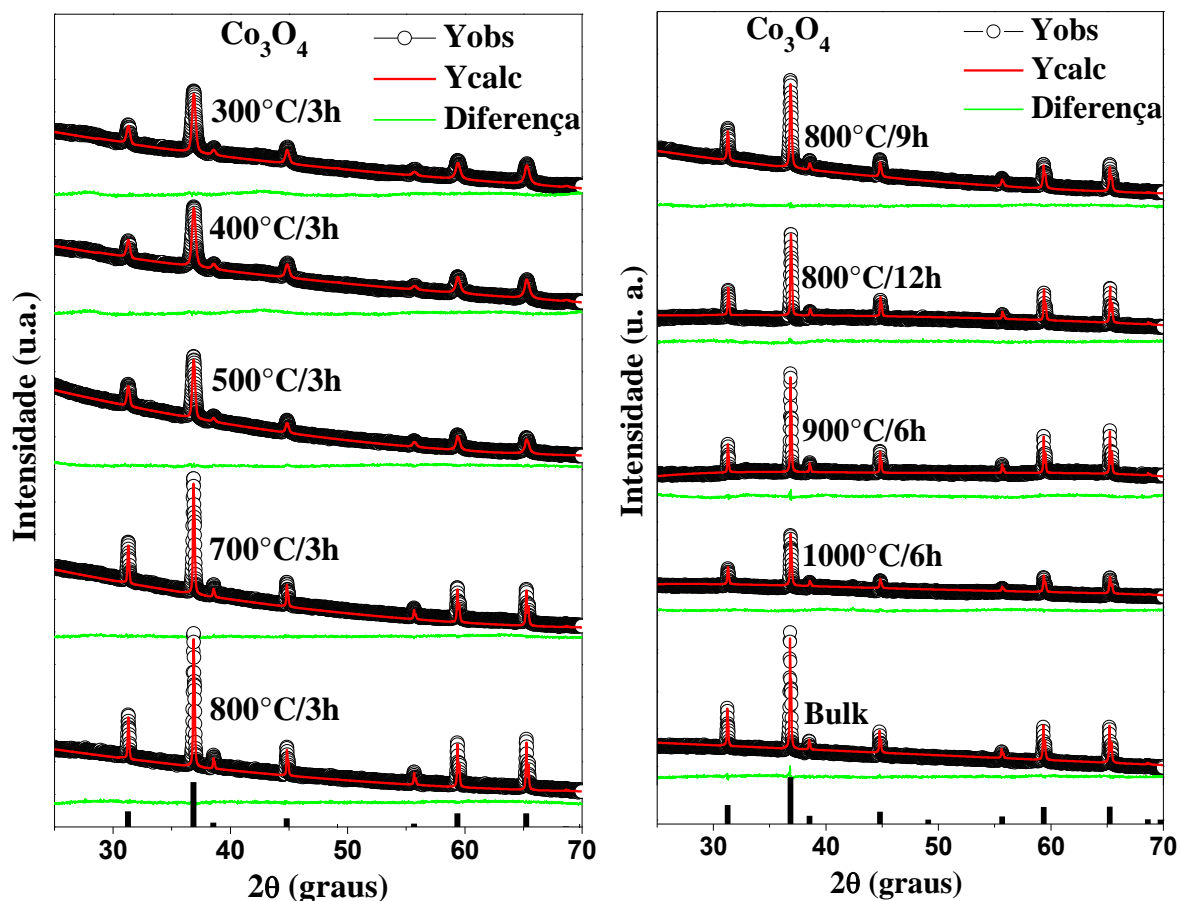


Figura 4.5: Padrões de difração de raios X para as amostras de Co_3O_4 sintetizadas em diferentes temperaturas na forma nanoestruturada. As linhas sólidas em vermelho e verde significam o padrão calculado e a sua diferença com o resultado experimental, respectivamente. As barras verticais em preto indicam o padrão de difração encontrado na literatura (PDF 01-076-1802) para esse composto.

Pelos padrões de difração obtidos, há um estreitamento dos picos de difração com o aumento da temperatura de síntese. Este comportamento deve estar relacionado com a diminuição do tamanho médio das partículas. De fato, o refinamento dos padrões de difração usando o método de *Rietveld* comprovou essa tendência.

A tabela 4.3 mostra os tamanhos médios obtidos usando a fórmula de *Scherrer* e os parâmetros de rede obtidos do refinamento para as amostras de Co_3O_4 em sua forma nanoestruturada. Podemos observar que o parâmetro de rede aumenta com o aumento do tamanho médio das partículas. Com base nos resultados, podemos confirmar que a temperatura de síntese influencia no processo de crescimento das partículas, são produzidas partículas maiores quando aumentamos a temperatura de síntese e o tempo de calcinação.

Tabela 4.3: Tamanhos médios e parâmetros de rede obtidos para as amostras de Co_3O_4 nanoestruturadas.

Temperatura de Síntese ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo de Calcinação (h)	Tamanho Médio (nm)	Parâmetros de Rede (\AA)
300	0,5	19 (3)	$a = b = c = 8,0778$
300	1	18 (3)	$a = b = c = 8,0769$
300	3	20 (4)	$a = b = c = 8,0707$
400	3	30 (6)	$a = b = c = 8,0818$
500	3	36 (10)	$a = b = c = 8,0808$
700	3	38 (6)	$a = b = c = 8,0821$
800	3	39 (8)	$a = b = c = 8,0824$
800	9	67 (7)	$a = b = c = 8,0822$
800	12	90 (7)	$a = b = c = 8,0833$
900	6	120 (10)	$a = b = c = 8,0830$
1000	6	81 (6)	$a = b = c = 8,0818$

Dados disponíveis na literatura [60] mostram que a separação dos orbitais d em níveis e_g e t_{2g} devido ao efeito do campo elétrico cristalino está correlacionada com a área do pico pré-borda de espectros XANES das camadas K ou L. Que é atribuído à transição proibida $s \rightarrow d$ e ocorre a partir da mistura de orbitais p e d . Este pico seria maior para simetrias menores. Por meio de medidas de absorção de raios X, Asakura e colaboradores [60] concluíram que o pico pré-borda tem uma correlação linear com o *gap* de energia de separação dos orbitais d . Neste sentido, realizamos medidas de absorção de raios X na borda K do cobalto a diferentes temperaturas, para as amostras de Co_3O_4 em sua forma nanoestruturada e para uma amostra de Co_3O_4 em sua forma massiva para efeitos de comparação, com o objetivo de observar a absorção na região pré-borda do cobalto e possivelmente avaliar a separação causada pelo efeito do campo elétrico cristalino nessas amostras.

A figura 4.6 apresenta alguns (o restante é mostrado no Apêndice A) dos espectros obtidos para a série de amostras, contudo a partir da análise dos espectros obtidos não foi possível observar essa separação. Infelizmente, nesse sistema o *splitting* de campo cristalino não foi suficiente para observar uma separação no pico pré-borda, como esperado. Comparando os espectros não é possível observar diferenças significativas. Há apenas a presença de um pequeno ombro na região pré-borda (ver destaques nas figuras) a cerca de 7710 eV que possivelmente pode estar relacionado a transições proibidas ($1s \rightarrow 3d$) [61, 62].

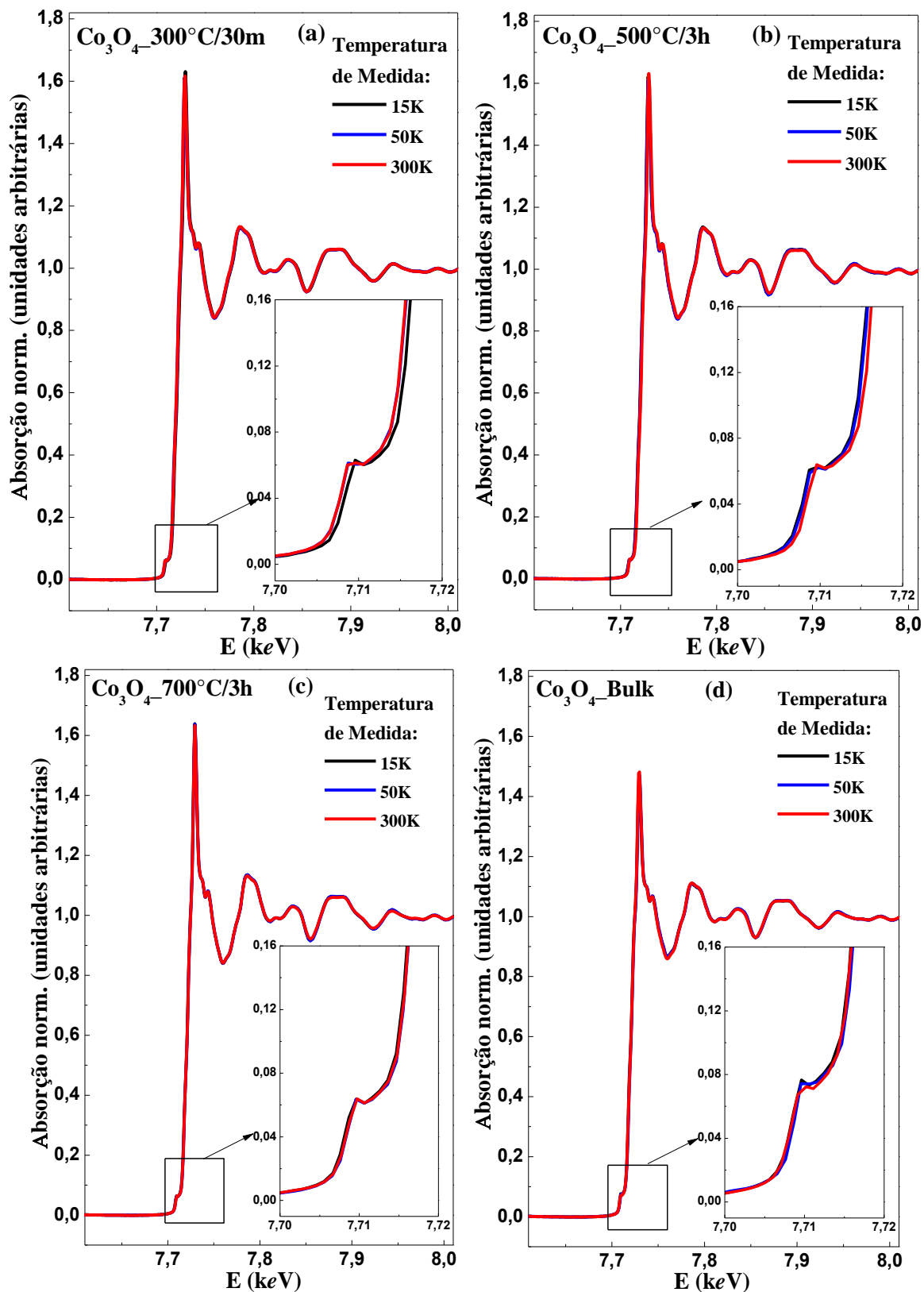


Figura 4.6: Espectros de XAS obtidos a diferentes temperaturas para as amostras de Co_3O_4 tratadas a (a) 300° C/30m (b) 500° C/3h e (c) 700° C/3h na forma nanoestruturada e (d) na forma massiva.

A figura 4.7 mostra as transformadas de Fourier (TF) do sinal de EXAFS da série de amostras. A distância radial do átomo de Co aos seus primeiros vizinhos é representada pela posição média dos picos da magnitude da transformada de Fourier. As TF's mostram dois picos mais intensos correspondentes ao 1° e 2° vizinhos.

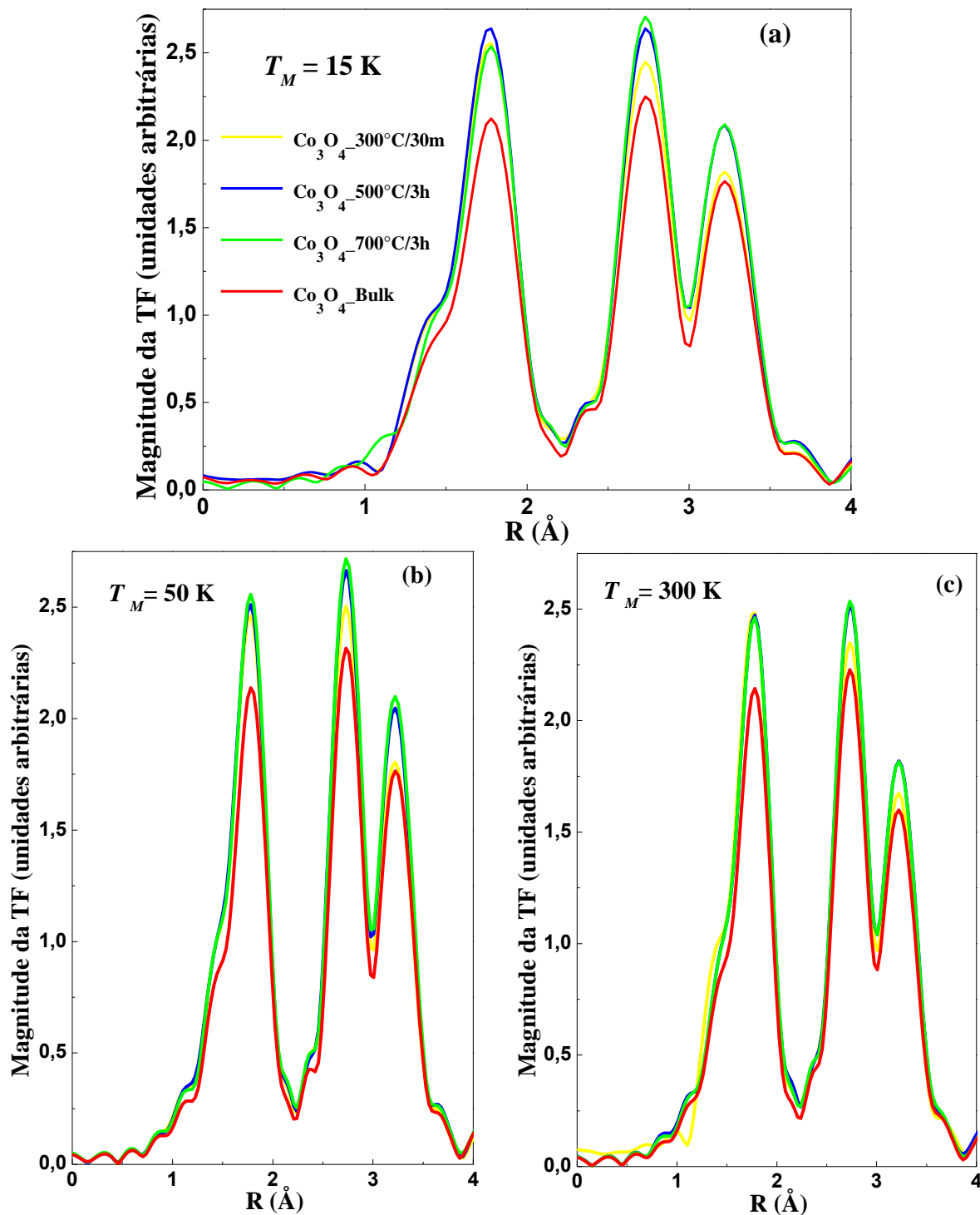


Figura 4.7: Magnitude da TF do sinal EXAFS obtidos a T_M (Temperatura de Medida) (a) $T_M = 15 \text{ K}$, (b) $T_M = 50 \text{ K}$ e (c) $T_M = 300 \text{ K}$ para as amostras de Co_3O_4 tratadas a 300° C/30m, 500° C/3h, e 700° C/3h na forma nanoestruturada e para uma amostra na forma massiva.

O primeiro vizinho é um átomo de oxigênio a aproximadamente 1,8 Å e o segundo vizinho é um átomo de cobalto (2+ ou 3+) a aproximadamente 2,8 Å [63]. A partir da figura, nota-se que a intensidade dos picos apresentados para as amostras nanoestruturadas é ligeiramente maior que para a amostra de Co_3O_4 na forma *bulk*. Estas alterações são essencialmente atribuídas ao tamanho finito das partículas. No entanto, a análise das *TF*'s é feita de forma qualitativa, de modo que um ajuste teórico faz-se necessário para obter informações mais detalhadas sobre a estrutura local dos íons. Baseado nisso, foi realizado um ajuste teórico através da transformada de Fourier dos espectros de absorção que se encontra no Apêndice A deste trabalho. Os valores obtidos dos ajustes para as distancias dos primeiros vizinhos estão bem próximos do valor esperado.

As análises na região XANES foram feitas de forma qualitativa através da comparação entre os perfis dos espectros de absorção experimental e dos espectros de absorção de amostras padrões, foram usadas amostras padrões de óxido de cobalto: CoO (Co^{2+}), Co_2O_3 (Co^{3+}) e Co_3O_4 (Co^{2+} e Co^{3+}). A figura 4.8 ilustra os espectros de absorção na borda K do Co, na região XANES para estas amostras padrões e para uma amostra de Co_3O_4 sintetizada neste trabalho. Como pode ser observado, os espectros de XANES obtidos se assemelham com os espectros das amostras padrões, principalmente com o padrão do Co_3O_4 , indicando realmente que as amostras de Co_3O_4 sintetizadas neste trabalho apresentam valência mista.

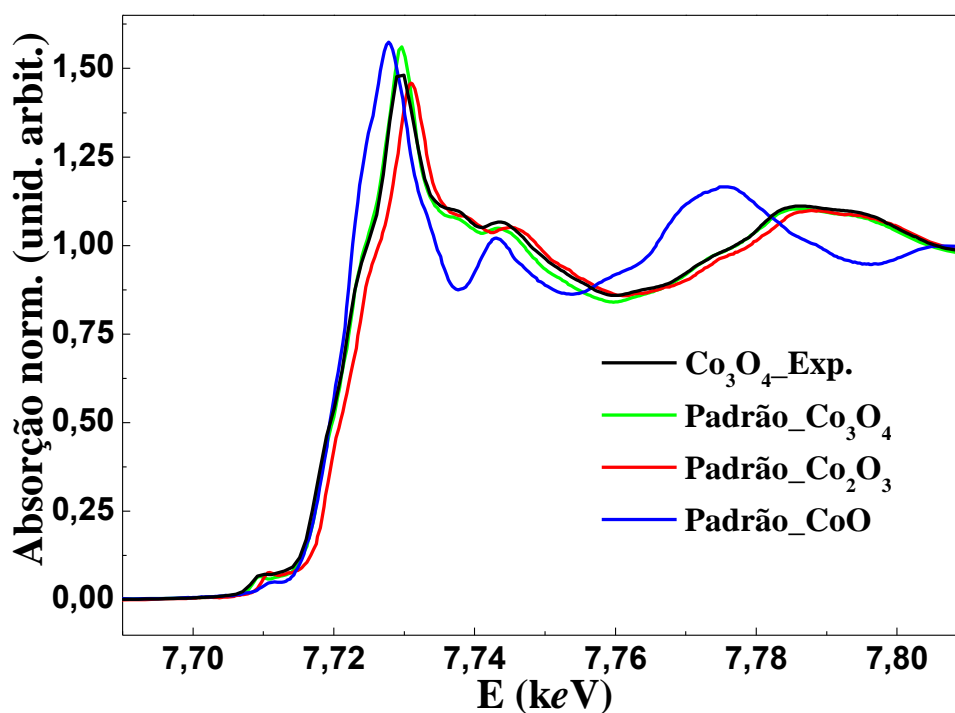


Figura 4.8: Espectros de absorção XANES na borda K do Co obtido para a amostra de Co_3O_4 e para os padrões de CoO , Co_2O_3 e Co_3O_4 .

4.2 - A Família de Compostos $\text{Ba}_x\text{A}_{1-x}\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,20$ e $\text{A} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{La}$ e Y)

Nas figuras 4.9 e 4.10 estão ilustrados os padrões de difração de raios X experimentais obtidos, os padrões calculados via refinamento *Rietveld* (curvas sólidas em vermelho) bem como, a diferença entre as intensidades calculadas e observadas (linhas sólidas em verde) somente para a série de amostras $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ e $\text{Ba}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$ e $\delta = 0$ ou $0,4$). Para algumas amostras o refinamento foi realizado com duas fases cristalográficas. As barras verticais indicam as posições dos padrões de difração encontrados na literatura para as estruturas tipo $2H\text{-BaCoO}_3$ e $12H\text{-BaCoO}_{2,6}$ (ICSD collection code 000922 e 015257, respectivamente) usadas nos refinamentos.

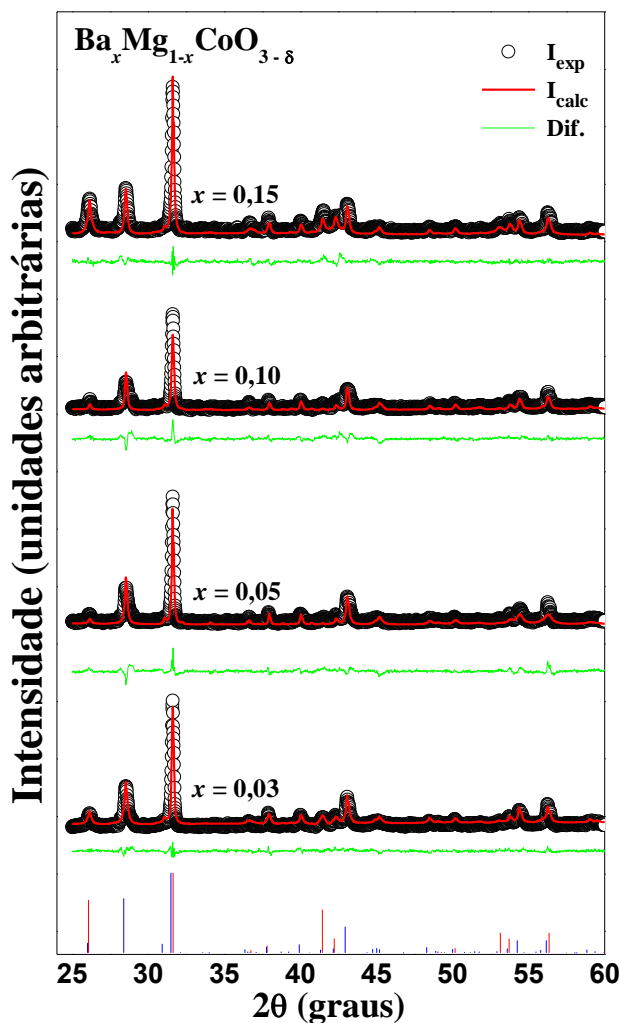


Figura 4.9: Padrões de difração de raios X para as amostras $\text{Ba}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$ e $\delta = 0$ ou $0,4$) sintetizadas usando o método de reação do estado sólido. As linhas sólidas em vermelho e verde significam o padrão calculado e a sua diferença com o resultado experimental, respectivamente. As barras verticais em vermelho e azul indicam o padrão encontrado na literatura para as estruturas tipo $2H\text{-BaCoO}_3$ e $12H\text{-BaCoO}_{2,6}$, respectivamente.

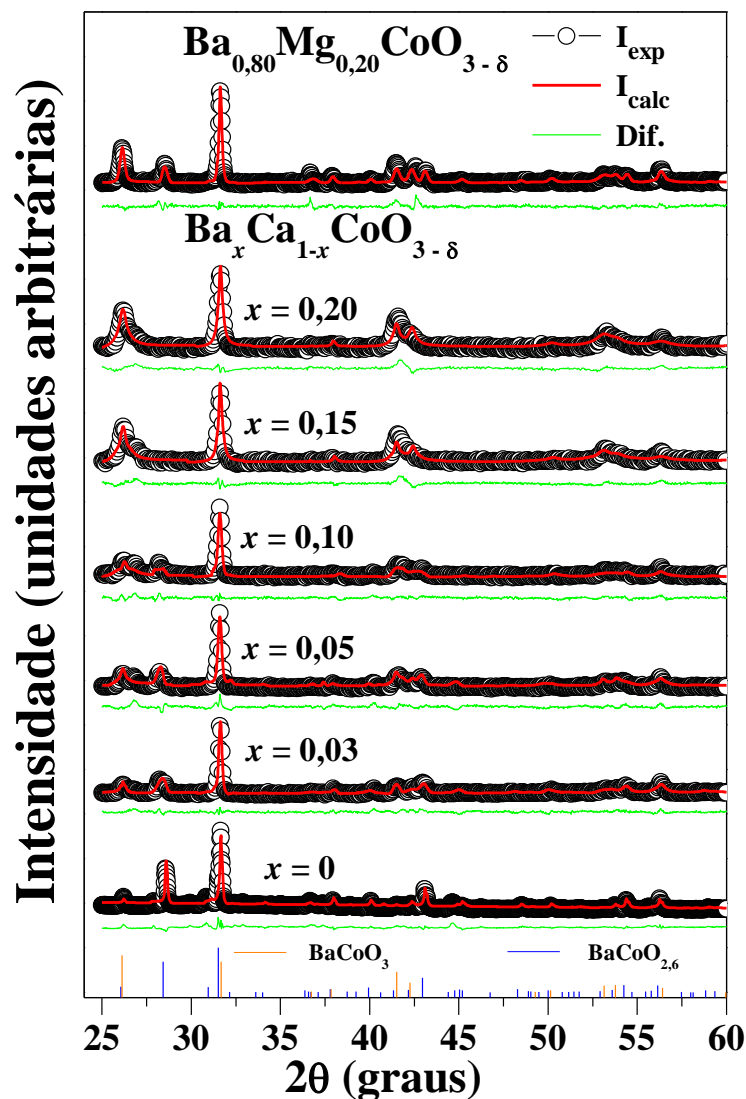


Figura 4.10: Padrões de difração de raios X para as amostras $\text{Ba}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{CoO}_3$ e $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$ e $\delta = 0$ ou $0,4$) sintetizadas usando o método de reação do estado sólido. As linhas sólidas em vermelho e verde significam o padrão calculado e a sua diferença com o resultado experimental, respectivamente. As barras verticais indicam o padrão de difração encontrado na literatura para as estruturas tipo $2H\text{-BaCoO}_3$ e $12H\text{-BaCoO}_{2,6}$ (ICSD collection code 000922 e 015257, respectivamente).

De acordo com os padrões mostrados nas figuras é possível notar que obtemos refinamentos consideravelmente bons para estas séries de amostras, pois a diferença entre os dados experimentais e calculados é pequena. Com o refinamento Rietveld aplicado às medidas de difração, além de obter os parâmetros estruturais, foi possível também quantificar a fase do composto existente nas amostras, bem como os parâmetros de rede das duas fases. As tabelas 4.4 e 4.5 trazem os fatores de qualidade dos refinamentos, a quantificação das diferentes fases, e os parâmetros de rede ($a = b$ e c) das amostras extraídos das análises do refinamento.

Tabela 4.4: Parâmetros de qualidade (R_p , R_{wp} e χ^2) obtidos do refinamento Rietveld.

$(A_xBa_{1-x})CoO_3$		R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2 (%)
x	A			
0,00	-	3,56	4,79	4,14
0,03	Ca	3,33	4,32	1,43
0,05	Ca	3,66	5,05	1,80
0,10	Ca	3,10	4,07	1,47
0,15	Ca	3,37	4,79	1,75
0,20	Ca	3,21	4,46	1,79
0,03	Mg	3,18	4,36	1,55
0,05	Mg	3,74	5,13	1,79
0,10	Mg	3,49	4,96	1,71
0,15	Mg	3,31	4,72	1,68
0,20	Mg	3,07	4,25	1,26

Tabela 4.5: Parâmetros estruturais (parâmetros de rede e frações das diferentes fases) obtidos do refinamento Rietveld.

$(A_xBa_{1-x})CoO_3$		Parâmetros de Rede		Quantificação de		Parâmetros de Rede	
		(Å)		Fases		(Å)	
x	A	$a = b$	c	BaCoO ₃	BaCoO _{2,6}	$a = b$	c
0,00	-	-	-	-	1,00	5,6702(1)	28,4856(4)
0,03	Ca	5,6580(1)	4,7318(1)	0,56	0,44	5,6554(1)	28,7226(4)
0,05	Ca	5,6526(1)	4,7277(1)	0,78	0,22	5,6552(1)	28,6966(4)
0,10	Ca	5,6473(1)	4,6871(1)	0,98	0,02	5,6521(1)	28,2790(4)
0,15	Ca	5,6543(1)	4,7284(1)	1,00	-	-	-
0,20	Ca	5,6564(1)	4,7386(1)	1,00	-	-	-
0,03	Mg	5,6608(1)	4,7504(1)	0,09	0,91	5,6614(1)	28,4489(1)
0,05	Mg	-	-	-	1,00	5,6613(1)	28,4447(1)
0,10	Mg	-	-	-	1,00	5,6611(1)	28,4372(1)
0,15	Mg	5,6606 (1)	4,7080(1)	0,12	0,88	5,6610(1)	28,4444(1)
0,20	Mg	5,6646(1)	4,7559(1)	0,32	0,68	5,6624(1)	28,4308(4)

A análise por difração de raios X nos permitiu concluir que as amostras dopadas com cálcio ($x = 0$ e $x \geq 0,15$) apresentam fase única com estruturas cristalinas $12H$ -BaCoO_{2,6} e $2H$ -BaCoO₃, respectivamente, enquanto para as concentrações intermediárias de dopante ($x \geq 0,03$) podemos observar a coexistências das duas estruturas acima mencionadas. Por outro lado, para as amostras dopadas com magnésio acontece exatamente o contrário, ou seja, para as concentrações intermediárias de dopante podemos observar a presença da fase única com estrutura cristalina $12H$ -BaCoO_{2,6}, enquanto para $x = 0,03$ e $x \geq 0,15$ existe ainda uma coexistência de estruturas indicando a dependência da estrutura cristalina com o tipo de íon

dopante. Para os outros dopantes ($A = \text{Sr, La e Y}$), não foi possível obter um bom refinamento como pode ser observado (os padrões de difração obtidos encontram-se no Apêndice A).

Nosso objetivo, inicialmente, foi estudar a dependência das propriedades magnéticas e estruturais com a substituição do cátion divalente alcalino terroso Ba^{2+} por outros íons divalentes (com diferentes raios iônicos), na cobaltita quase unidimensional BaCoO_3 através de curvas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético. De uma maneira geral, as perovskitas fornecem uma segunda grande família de cobaltitas com cadeias de poliedros CoO_n em um arranjo hexagonal [21, 64-66]. A alternância regular de camadas AO_3 e adicionalmente, a presença de vacâncias de oxigênios $[\text{AO}_{3-\delta}]$, leva a diferentes politipos hexagonais. Deste modo, além da perovskita hexagonal $2H\text{-BaCoO}_3$ (2 camadas em uma estrutura hexagonal), duas outras sequências de empilhamento podem ser encontradas, $5H$ [64, 66] e $12H\text{-BaCoO}_{3-\delta}$ [65]. As estruturas dessas fases podem ser descritas partindo do composto $2H\text{-BaCoO}_3$ que consiste de infinitas cadeias de octaedros CoO_6 que compartilham faces, ao longo da direção c . Os octaedros formam uma cadeia unidimensional ($1D$) CoO_3 . As cadeias por sua vez, estão arranjadas nos cantos de uma rede triangular bidimensional ($2D$) e separadas por íons Ba. O compartilhamento das faces nos octaedros está associado com a distância entre íons de cobalto ($\text{Co} - \text{Co}$) na mesma cadeia muito menor do que a distância entre íons de cobalto em cadeias adjacentes, tornando assim o composto um sistema quase unidimensional ($Q1D$).

A perovskita hexagonal $Q1D$ mais estabelecida é a CsCoCl_3 [67], que exibe sucessivas transições magnéticas de uma fase paramagnética a alta temperatura para um estado parcialmente desordenado antiferromagnético a $T_{N1} = 21 \text{ K}$, e então para uma fase ferrimagnética de longo alcance abaixo de $T_{N2} = 9 \text{ K}$. Estritamente falando, dois terços das cadeias de *spins* são acopladas antiferromagneticamente, enquanto o um terço restante permanecendo incoerente em um estado AFM parcialmente desordenado. Também foram relatadas estruturas magnéticas muito semelhantes para CsCoBr_3 abaixo de $T_{N1} = 28 \text{ K}$ e $T_{N2} = 10 \text{ K}$.

Para o BaCoO_3 , como mencionado anteriormente, os primeiros estudos [23-25] concluíram que seu estado fundamental era um antiferromagneto de longo alcance. No entanto, trabalhos mais recentes mostraram que suas propriedades magnéticas eram mais complicadas e uma competição entre interações AFM e FM foram observadas [21]. A competição entre interações $1D$ e $2D$ induz propriedades físicas complexas nas perovskitas. Por exemplo, se a interação $2D$ nas cadeias é AFM, frustração geométrica impede uma ordem

antiferromagnética de longo alcance na rede triangular, por outro lado, a interação $1D$ entre cadeias pode ser antiferromagnética ou ferromagnética.

Hebert *et al.* [67] atribui a observação de fraco magnetismo no composto $2H\text{-BaCoO}_3$ ao ângulo de ligação $\text{Co}^{4+} - \text{O} - \text{Co}^{4+}$ de cerca de 79° [21] que é esperado ser um fator importante na determinação da interação de troca. No entanto, embora a distância entre íons de cobalto seja maior em cadeias adjacentes do que dentro das cadeias, sua interação magnética pode ter um papel importante nas propriedades magnéticas que levam o sistema a apresentar ordem AFM ou até mesmo comportamento do tipo *spin glass* [8, 67]. Além disso, combinando dados experimentais e cálculos teóricos Yamaura e colaboradores [21] têm explicado seu comportamento magnético como formado por regiões FM com tamanho finito em uma matriz não ferromagnética.

O estudo da separação de fases em metais de transição tem ganhado enorme atenção nos últimos anos, pois se acredita [69] que este fenômeno seja a chave para o entendimento da magnetorresistência colossal, a qual tem sido encontrada em uma variedade de óxidos. Tal fenômeno de separação de fase foi previsto teoricamente [70, 71] para a série $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ e recentemente tem sido observado em outros óxidos de cobalto e manganitas [72-74]. No entanto, ainda está em debate se tal separação de fase ocorre realmente no composto BaCoO_3 .

Por outro lado, de um ponto de vista do crescimento do material, como mencionado, há muitas outras estruturas cristalinas geradas pela incorporação de deficiência ou excesso de oxigênio que podem ser induzidas pelo uso do íon de cobalto em diferentes estados de oxidação ou pela substituição de cátion alcalino-terroso. De fato, a deficiência de oxigênio produz uma mudança do polítipo hexagonal $2H\text{-BaCoO}_3$ para a assim chamada estrutura $12H\text{-BaCoO}_{2,6}$ que é composta de camadas de BaO_3 com cátions Co em interstícios octaédricos. A perovskita hexagonal $12H\text{-BaCoO}_{2,6}$ apresenta um parâmetro de rede c grande e um plano de bário separa quatro planos de cobaltos adjacentes (ver figura 4.11) que cortam as cadeias lineares de cobalto. Outra questão controversa sobre estas perovskitas hexagonais está relacionada ao estado de *spin* dos íons de cobalto. Para estas estruturas com deficiência ou excesso de oxigênio, é razoável pensar que o estado de oxidação do íon de cobalto é alterado, devido a presença de novos poliedros CO_x como mostrado na figura 4.11 para a perovskita $12H\text{-BaCoO}_{2,6}$. Além disso, nestas cobaltitas, a mudança de cátions A permite também gerar estruturas ainda mais complexas.

A figura 4.11 mostra uma representação da célula unitária para estruturas tipos (a) $12H\text{-BaCoO}_{2,6}$ e (b) $2H\text{-BaCoO}_3$ construídas usando o software VESTA a partir dos dados

estruturais encontrados na tabela 4.3. É importante salientar que apesar de ambas as estruturas apresentarem o mesmo grupo de simetria pontual ($P6_3/mmc$), enquanto a última estrutura é formada por cadeias infinitas 1D de octaedros CoO_6 que compartilham faces separados por cátions de Ba, a primeira pode ser construída pela troca de algumas camadas BaO_3 por camadas BaO_2 (para cada quatro camadas de cobalto há um plano de bário), levando a formação de tetraedros de oxigênio. De um ponto de vista magnético, uma vez que as cadeias de octaedros infinitas são quebradas no composto não estequiométrico este fato pode ter um papel importante no seu comportamento magnético. De fato para a estrutura com deficiência em oxigênio, $5H$ - $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ medidas de difração de nêutrons revelaram uma estrutura ferromagnética [65], a presença de tetraedros com vacâncias em oxigênio pode explicar este comportamento.

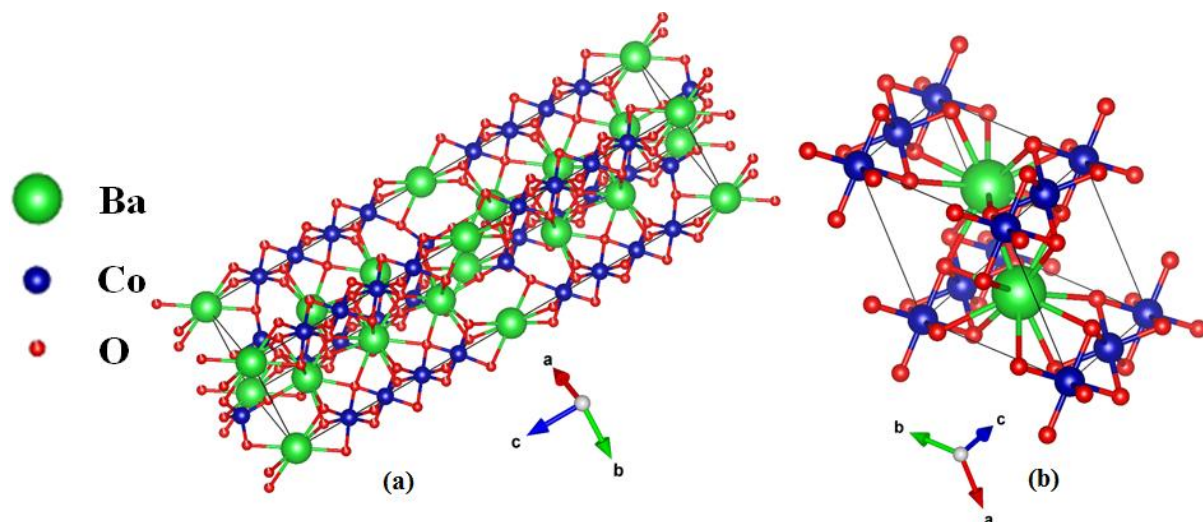


Figura 4.11: Representação de uma célula unitária para as estruturas tipo (a) $12H$ - $\text{BaCoO}_{2.6}$ e (b) $2H$ - BaCoO_3 .

Para verificar a influência dos dopantes nas interações de campo cristalino e consequentemente nas propriedades magnéticas do composto foram realizadas medidas magnéticas para algumas amostras da série $\text{Ba}_x\text{A}_{1-x}\text{CoO}_3$ em função do campo magnético e da temperatura. A figura 4.12 apresenta as curvas de susceptibilidade magnética obtidas no modo *ZFC-FC* (*Zero Field Cooling-Field Cooling*) medidas a $H = 1 \text{ kOe}$ para as amostras $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$ e $\delta = 0$ ou $0,4$). Nos destaques, é mostrada a magnificação de ambas as regiões de baixa (parte inferior da figura) e alta (parte superior) temperatura. Deve-se notar que na faixa de concentração de $0 \leq x \leq 0,10$ o comportamento magnético de baixa temperatura é marcado pela presença de histerese térmica e um largo máximo a T_{max} que é ligeiramente deslocado para a região de alta temperatura em função da dopagem. Por outro

lado, a susceptibilidade magnética e a histerese térmica diminuem drasticamente para amostras crescidas com $x > 0,10$, as quais apresentaram fase única $2H$ -BaCoO₃ como previsto pelas medidas de DRX. Além disso, para todas as amostras, a susceptibilidade magnética mostra uma ligeira anomalia adicional em torno de $T = 300$ K (ver destaque da parte superior). De acordo com a análise de raios X, amostras crescidas para $x \leq 0,10$ apresentam uma coexistência de fases e para $x = 0$ e $x > 0,10$ uma fase única é observada.

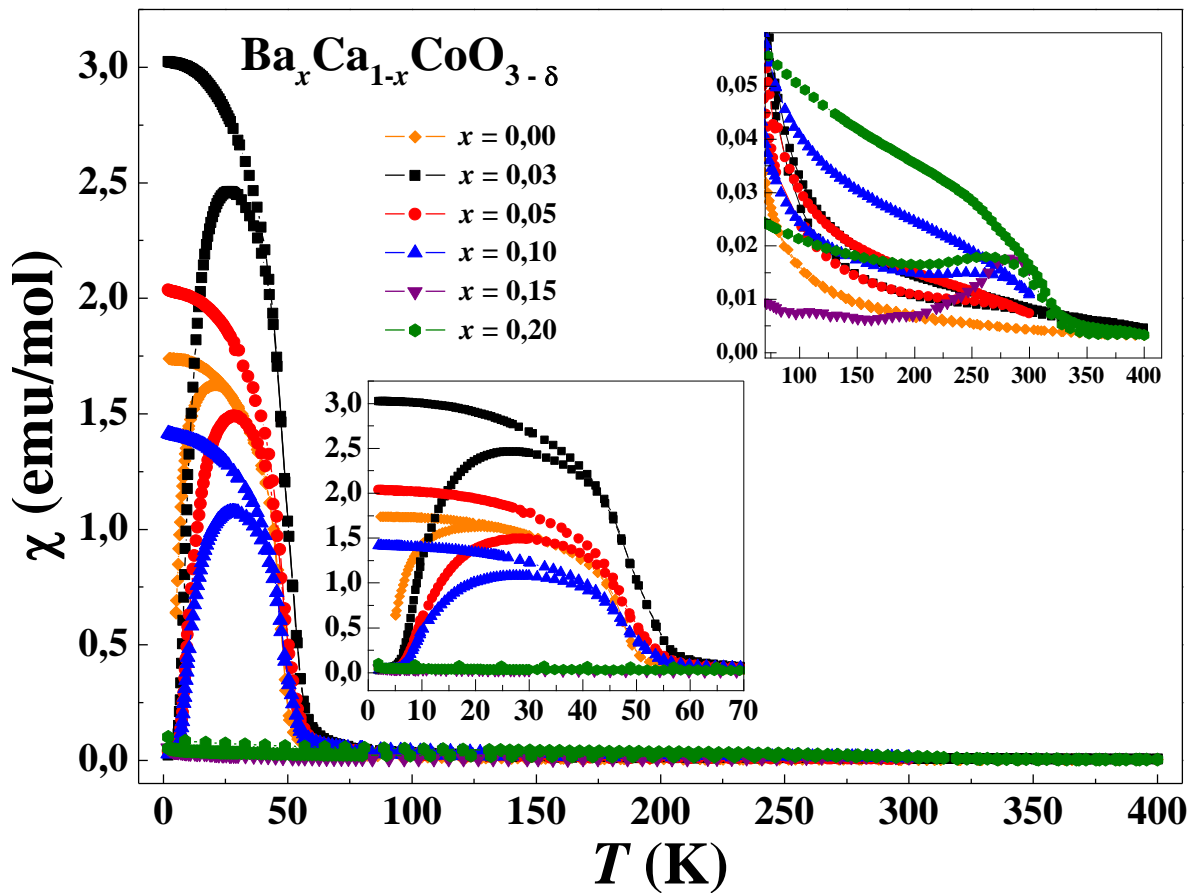


Figura 4.12: Curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura medidas no modo ZFC-FC para as amostras $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$). O destaque mostra uma magnificação de ambas as regiões de baixa (parte inferior) e alta (parte superior) temperatura.

O momento magnético efetivo foi estimado de um ajuste do inverso da susceptibilidade magnética medida a 1 kOe sob regime ZFC assumindo um comportamento de Curie-Weiss. Para o BaCoO₃, os íons de Co^{4+} ([Ar] $3d^5$) em um ambiente octaédrico encontram-se no estado de baixo *spin* [26, 75]. No ambiente octaédrico podemos encontrar uma familiar grande separação de campo cristalino dos orbitais d degenerados, em níveis de energia triplamente e duplamente degenerados, t_{2g} e e_g , respectivamente. Para este composto, portanto, devido ao forte efeito do campo cristalino, os elétrons ocupam totalmente os orbitais t_{2g} de menor energia, ao invés de ocupar os orbitais e_g de maior energia resultando em um

estado $S = \frac{1}{2}$. Para amostra na concentração $x = 0$, apesar da linearidade do inverso da susceptibilidade magnética, o ajuste a uma lei de Curie-Weiss resulta um momento efetivo de $3,0 \mu_B$. Este valor obtido é maior do que o momento efetivo esperado para o Co^{4+} no estado baixo *spin* ($1 \mu_B$) e menor do que o esperado para o Co^{4+} no estado alto *spin* ($5,0 \mu_B$). Contudo, este valor obtido está em acordo com o esperado para um íon Co^{2+} no estado alto *spin*, indicando possivelmente também a existência de íons de cobalto no estado de valência $2+$. A deficiência em oxigênio pode fazer com que uma pequena fração de íons Co^{4+} seja reduzida para Co^{2+} .

Para as amostras com outras concentrações de dopante, o inverso da susceptibilidade magnética não é linear até $T = 300$ K e o ajuste de Curie-Weiss não pode ser realizado. Para comprovar essa tendência foram realizadas medidas de magnetização em função do campo para as amostras $\text{BaCoO}_{2,6}$ e $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{CoO}_3$ a altas temperaturas que estão representadas na figura 4.13. De fato, como previsto o estado paramagnético para o composto aparece somente a altas temperaturas.

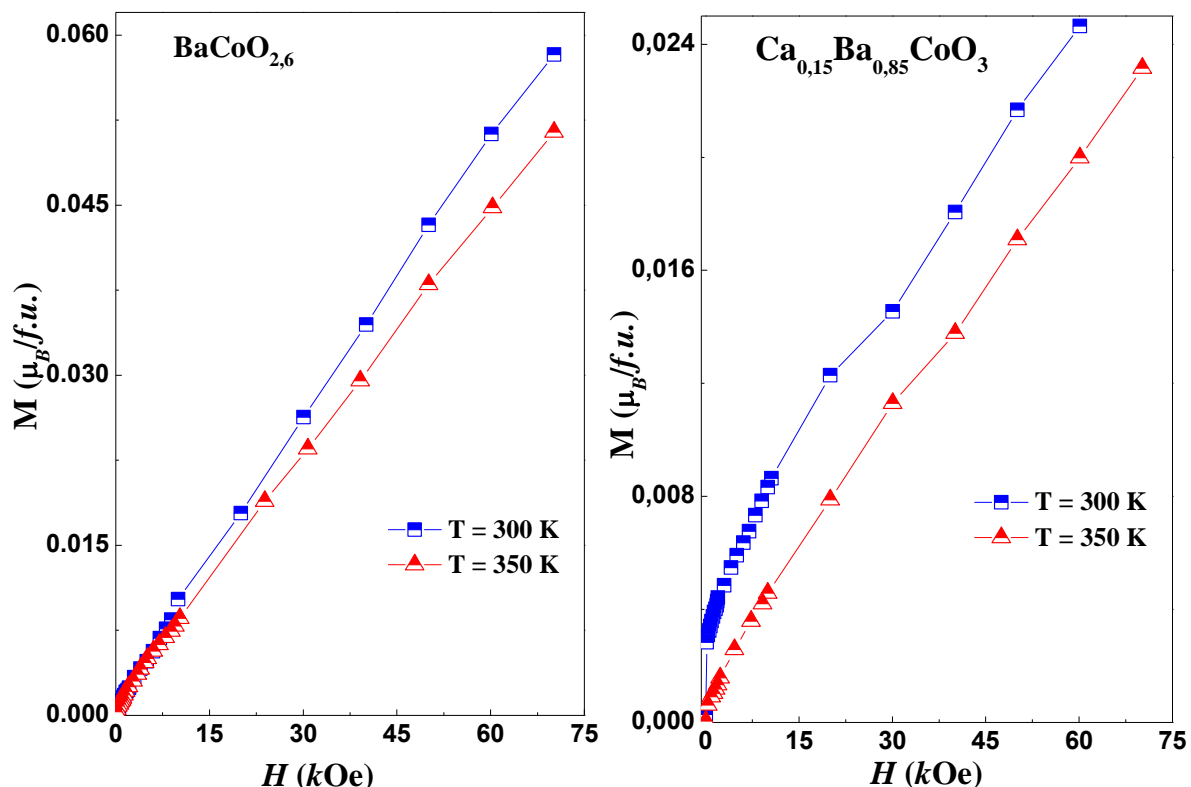


Figura 4.13: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($M \times H$) medidas a $T = 300$ e 350 K para as amostras $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0$ e $x = 0,15$).

Com o intuito de verificar com maiores detalhes o comportamento apresentado pelas amostras na região de baixas temperaturas, foram realizadas medidas de magnetização em

função da temperatura no modo *ZFC-FC* com diferentes campos magnéticos aplicados para a amostra com $x = 0$ ($\text{BaCoO}_{2,6}$). Essas medidas foram obtidas variando o campo aplicado entre valores de 1 a 70 kOe, como mostrado na figura 4.14. No destaque da figura também é mostrado o valor do pico da curva *ZFC* em função do campo magnético aplicado. Como podemos observar, é evidente a diminuição no máximo na curva de susceptibilidade e na histerese térmica com o aumento do campo magnético aplicado. Além disso, o máximo da curva *ZFC* se desloca para temperaturas mais baixas com o aumento do campo e para um campo aplicado de 40 kOe o máximo, como também a presença de histerese térmica não são mais observados nas curvas apresentadas. A aplicação de campos magnéticos mais intensos deveria implicar no aumento da magnetização, contudo neste caso essa tendência não foi observada.

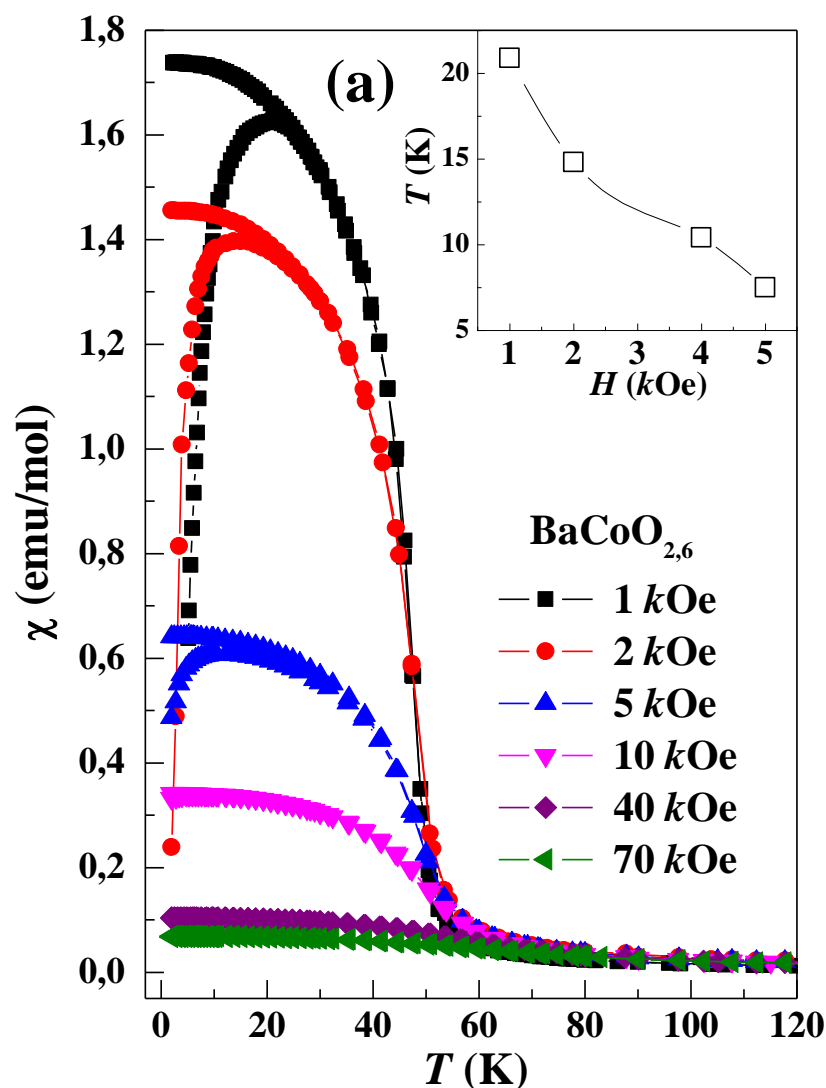


Figura 4.14: Curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura medidas no modo *ZFC-FC* para a amostra $\text{BaCoO}_{2,6}$ ($x = 0$) a diferentes campos magnéticos aplicados.

A figura 4.15 mostra a dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura medida a $H = 1$ kOe para a amostra dopada com íons Mg na concentração $x = 0,20$, para efeitos de comparação a curva obtida para a amostra dopada com 20 % de Ca também é mostrada. O destaque exibe uma magnificação da anomalia a alta temperatura para a amostra $\text{Ba}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{CoO}_{3-\delta}$. Pela análise das curvas obtidas, é interessante o comportamento magnético distinto apresentado pelas amostras dopadas com cálcio e magnésio sintetizadas com a mesma concentração. Como observado, a amostra dopada com Mg apresenta altos valores de magnetização na região de baixas temperaturas em comparação com a amostra dopada com Ca. É importante ressaltar, que como observado por DRX, a amostra $\text{Ba}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{CoO}_3$ apresentou fase única $2H\text{-BaCoO}_3$, enquanto para a amostra $\text{Ba}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{CoO}_{3-\delta}$ foi observada uma coexistência das duas fases $2H\text{-BaCoO}_3$ e $12H\text{-BaCoO}_{2,6}$ (ver tabela 4.5).

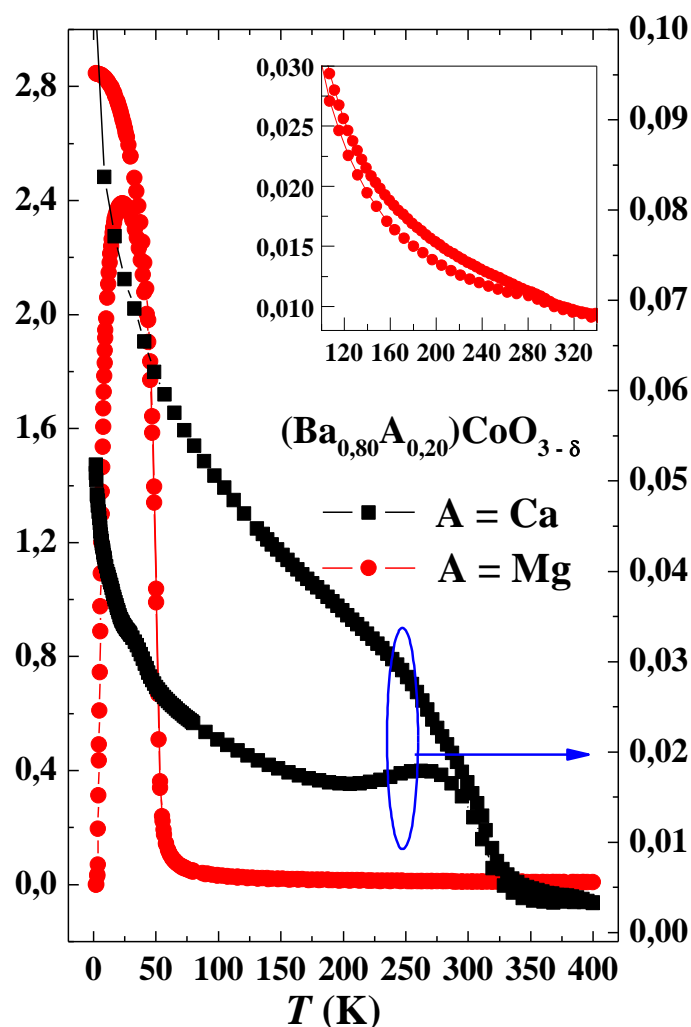


Figura 4.15: Curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura medidas no modo ZFC-FC para as amostras $\text{Ba}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{CoO}_{3-\delta}$ e $\text{Ba}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{CoO}_3$.

Os dados de magnetização em função do campo magnético medidos a diferentes temperaturas ($T = 2$ e 50 K) para as amostras $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$) são mostrados nas figuras 4.16 e 4.17. No destaque da figura 4.16 é mostrada a magnificação da região de baixos campos. Deve-se notar que para $T = 2$ K as amostras com baixa concentração de cálcio apresentam múltiplos degraus na região de baixos campos (ver destaque) que podem estar relacionados a possíveis reorientações de *spins* induzidas pelo campo. Curiosamente, para a amostra crescida com $x = 0,20$ este comportamento não é observado. Por outro lado, o valor do campo coercivo diminui com o aumento da temperatura e a $T = 50$ K (ver figura 4.17) os ciclos de histerese obtidos tornam-se reversíveis.

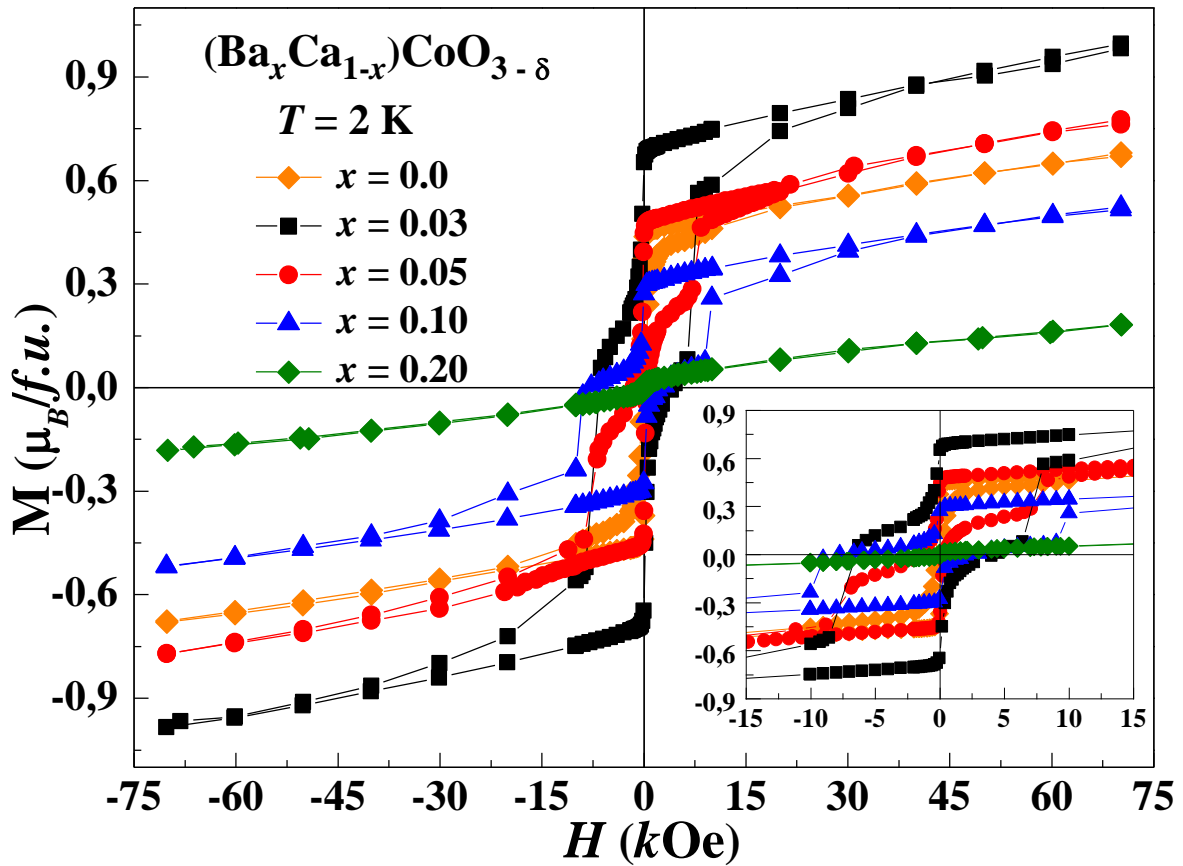


Figura 4.16: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($M \times H$) medidas a $T = 2$ K para as amostras $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$). O destaque mostra uma magnificação da região de baixos campos.

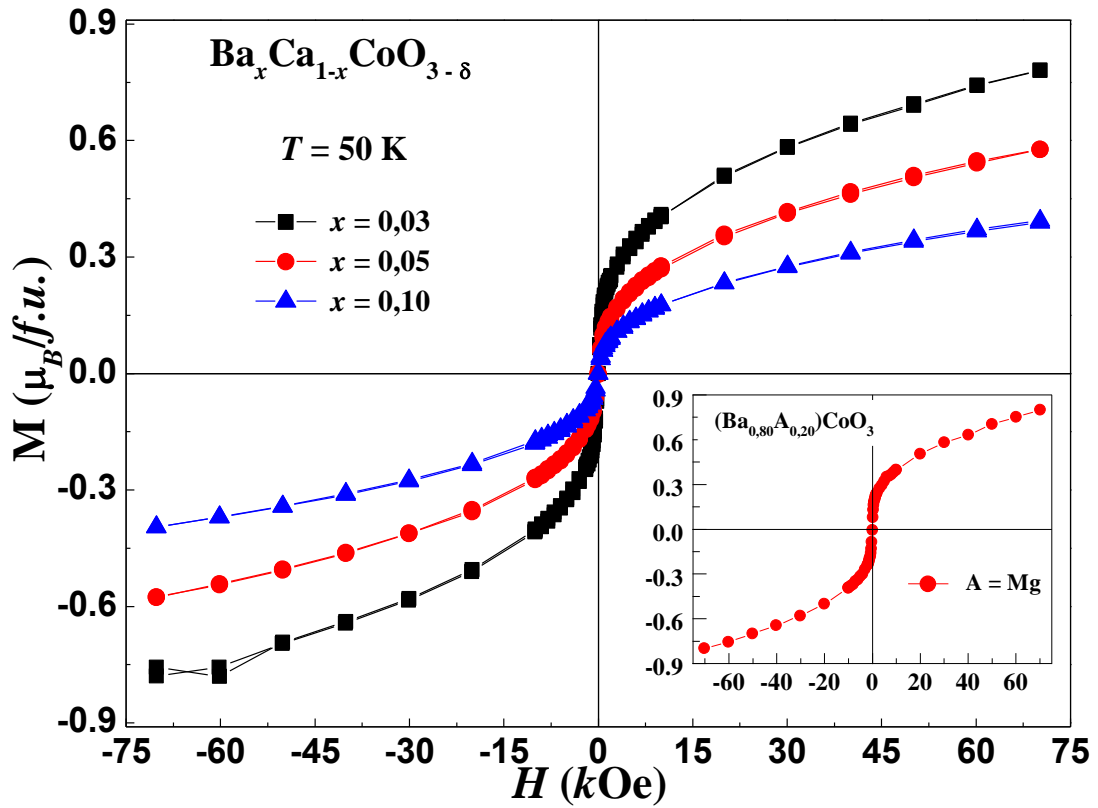


Figura 4.17: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($M \times H$) medidas a $T = 50 \text{ K}$ para as amostras $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$). O destaque mostra as curvas $M \times H$ para a amostra $\text{Ba}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{CoO}_{3-\delta}$ medidas a mesma temperatura.

A figura 4.18 apresenta as curvas de magnetização em função do campo magnético medidas a $T = 2 \text{ K}$ para as amostras dopadas com cálcio e magnésio na concentração $x = 0,20$ ($\text{Ba}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{CoO}_{3-\delta}$ e $\text{Ba}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{CoO}_3$). Como se pode observar a mesma concentração para diferentes dopantes produzem comportamentos magnéticos distintos. Isto evidencia a dependência do íon nas propriedades magnéticas. Enquanto a amostra dopada com Mg apresenta maiores valores de magnetização, os dados obtidos para a amostra dopada com Ca são praticamente lineares com o campo. Além disso, para $\text{A} = \text{Mg}$ e $x = 0,20$ também é possível observar reorientações de *spin* induzidas pelo campo, na região de baixos campos (ver destaque da figura) e a magnetização obtida a 70 kOe se aproxima de $1,0 \mu_B/\text{f. u.}$

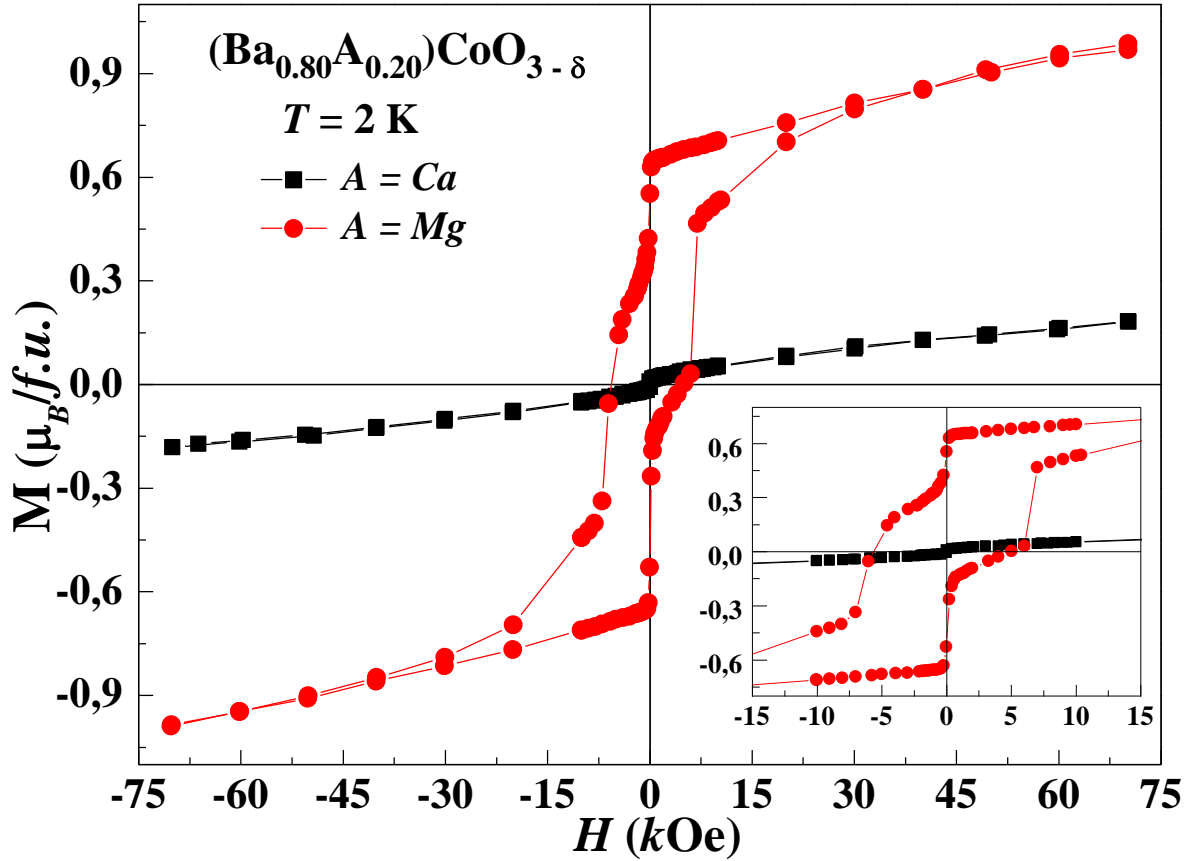


Figura 4.18: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($M \times H$) medidas a $T = 2 \text{ K}$ para as amostras $\text{Ba}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{CoO}_3$ e $\text{Ba}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{CoO}_{3-\delta}$. O destaque mostra uma magnificação da região de baixos campos.

Se tivermos em mente que a resposta magnética das amostras deve ser dependente do ângulo das distâncias entre íons de cobalto, a mais importante interação magnética em ambos os tipos $\text{BaCoO}_{2.6}$ e BaCoO_3 deveria ser entre íons de cobaltos localizados em cadeias lineares. Pois as estruturas quase unidimensionais do composto implicariam que o acoplamento magnético intra-cadeias é mais importante, uma vez que enquanto os íons de cobalto intra-cadeias são distantes cerca de $2,39 \text{ \AA}$, os íons de cobalto inter-cadeias são separados por cerca de $5,6 \text{ \AA}$, uma distância correspondente mais do que duas vezes maior. No entanto, apesar de cálculos *ab initio* [26] e dados experimentais [8, 75] indicarem ordens ferromagnéticas e antiferromagnéticas para as estruturas $12H\text{-BaCoO}_{2.6}$ e $2H\text{-BaCoO}_3$, seu comportamento magnético não é totalmente entendido. De fato, alguns trabalhos teóricos [70] e experimentais [8, 75] afirmam que o comportamento magnético deste material é determinado pelo aparecimento de *clusters* FM dispersos em uma matriz não magnética, dando origem a um sistema semelhante ao formado por partículas magnéticas ultrafinas não interagentes. Nosso conjunto de dados obtidos parece seguir esta tendência, isto é, os dados de raios X e magnetização mostram que a presença da fase hexagonal $\text{BaCoO}_{2.6}$ parece mudar o

comportamento magnético a baixa temperatura dando origem tanto a um largo pico como a uma histerese térmica. Como mostrado na figura 4.11, na estrutura $12H\text{-BaCoO}_{2,6}$, as cadeias infinitas de cobalto são separadas por íons Ba, Mg e/ou Ca e este fato pode realçar o aparecimento de *clusters* ferromagnéticos não interagentes. De fato, observa-se que na figura 4.14 mostramos um comportamento típico apresentado por amostras frustradas, por exemplo, um campo magnético aplicado produz uma diminuição na magnetização e desloca-se para região de baixa temperatura. Além disso, a $T = 2$ K, as curvas $M(H)$ para politipo hexagonal $12H\text{-BaCoO}_{2,6}$ apresentam passos na magnetização em ambos os ramos similar ao reportado anteriormente [68]. Tais efeitos também dependem tanto do tipo de íon dopante quanto do nível de dopagem. Outro aspecto interessante é que a magnetização por saturação para amostras com pequena dopagem se aproxima de $1,0 \mu_B/f. u.$ que é consistente com Co^{2+} ou Co^{4+} no estado baixo *spin*.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Neste trabalho amostras de cobaltitas $\text{Co}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,35$) e $\text{Ba}_x\text{Al}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$) foram crescidas usando os métodos de reação do estado sólido e co-precipitação.

Para a série de amostras $\text{Co}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,35$) as análises dos padrões de difração de raios X obtidos confirmam que todas as amostras apresentam a fase única desejada com simetria cúbica e grupo espacial $Fd-3m$, além de exibir boa cristalinidade. Dos parâmetros de rede houve uma ligeira diminuição nos valores obtidos que pode ser explicado devido à ligeira diferença do raio iônico. Por outro lado, as medidas de magnetização confirmam o estado fundamental antiferromagnético a $T_N \approx 30$ K para todas as amostras. Além disso, o papel dos orbitais vazios e_g na interação antiferromagnética entre íons Co^{2+} em sítios tetraédricos do Co_3O_4 pode ser testado pela substituição com Al^{3+} . Uma vez que a temperatura de Néel não é afetada por tal dopagem sugerimos que os orbitais vazios e_g não participam da interação antiferromagnética. Os valores dos parâmetros de frustração ($4 < f < 5$) obtidos indicam que a amostras possuem um nível moderado de frustração. As curvas de magnetização apresentam um aumento na região de baixas temperaturas indicando que um número de cobaltos não interagentes ≤ 1 % pode ser encontrado nas amostras. Contudo, os efeitos de campo cristalino que influenciam fortemente os íons de cobalto não conseguem ancorar totalmente o momento angular orbital. Isso pôde ser confirmado pelo valor do momento magnético efetivo médio extraído das medidas de magnetização de $5,18 \mu_B$, maior que o esperado para o estado S puro e menor que para o estado com um momento angular total ($J = L + S$). No entanto, não descartamos que a migração de íons de cobalto de sítios octaédricos para tetraédricos possa estar contribuindo também com o aumento do momento magnético efetivo obtido.

A análise dos resultados obtidos por absorção de raios X revela apenas a presença de um pequeno ombro na região pré-borda, a cerca de 7710 eV que possivelmente pode estar relacionado a transições proibidas ($1s \rightarrow 3d$), não é possível observar diferenças significativas entre os espectros obtidos. A análise da região XANES indica que as amostras apresentam

valência mista, 2+ e 3+. Por fim, a análise qualitativa das oscilações de EXAFS mostra o primeiro vizinho, um átomo de oxigênio, a aproximadamente 1,8 Å e o segundo vizinho, um átomo de cobalto a aproximadamente 2,8 Å. Os valores obtidos dos ajustes teóricos para as distancias dos primeiros vizinhos estão bem próximos do valor esperado.

Para a série de amostras $\text{Ba}_x\text{A}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$ e $\delta = 0$ ou $0,40$ e $\text{A} = \text{Ca}$ e Mg) os dados de raios X confirmam a formação de ambos os politipos hexagonais $2H\text{-BaCoO}_3$ e $12H\text{-BaCoO}_{2,6}$ que coexistem dependendo do tipo de íon dopante e do nível de dopagem. O comportamento magnético de baixa temperatura nas curvas *ZFC-FC* para as amostras dopadas com cálcio na faixa de concentração $0 \leq x \leq 0,10$ é marcado pela presença de histerese térmica e um largo máximo que é ligeiramente deslocado para a região de alta temperatura em função da dopagem. Com a aplicação de diferentes campos magnéticos é evidente a diminuição neste máximo e na histerese térmica com o aumento do campo aplicado. Tais efeitos também dependem tanto do tipo de íon dopante quanto do nível de dopagem. Por fim, nosso conjunto de dados obtidos parece seguir o comportamento semelhante ao formado por partículas magnéticas ultrafinas não interagentes devido a presença de *clusters* FM em uma matriz não magnética. Além disso, as curvas de magnetização em função do campo a $T = 2$ K para as amostras com baixa concentração de dopante apresentam múltiplas transições que podem estar relacionadas a possíveis reorientações de *spins* induzidas pelo campo. Outro aspecto interessante é que a magnetização por saturação para amostras com pequena dopagem se aproxima de $1,0 \mu_B/\text{f. u.}$ que é consistente com Co^{2+} ou Co^{4+} no estado baixo *spin*.

PERSPECTIVAS

- ✓ Realizar medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) para investigar se em nossas amostras $\text{Co}(\text{Co}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ para $0 \leq x \leq 0,35$ há realmente contribuição orbital para o momento magnético total;
- ✓ Realizar medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas amostras nanoestruturadas de Co_3O_4 para estimar tamanhos e correlaciona-los com os tamanhos obtidos por DRX, complementando assim os resultados já obtidos;
- ✓ Completar a caracterização magnética realizando medidas de magnetização em função da temperatura e em função do campo para todas as amostras da série $\text{Ba}_x\text{A}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$), já que os resultados apresentados foram feitos apenas para algumas dessas amostras; com o objetivo de entender realmente o papel do dopante nas propriedades magnéticas;
- ✓ Investigar melhor os dados obtidos de DRX para as amostras com outros dopantes, $\text{Ba}_x\text{A}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,20$) para $\text{A} = \text{Sr}, \text{La}$ e Y , e assim complementar a caracterização estrutural.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Mira, J. Rivas a, K. Jonason, P. Nordblad, M.P. Breijo, M.A. Señarís Rodríguez. Spin dynamics of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ perovskite. *J. Magn. Magn. Mater.* **196-197**, 486-487 (1999).
- [2] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian and T. Sasaki. Superconductivity in two-dimensional CoO_2 layers. *Nature* **422**, 53 (2003).
- [3] M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii and G. A. Sawatzky. Intermediate-spin state and properties of LaCoO_3 . *Phys. Rev. B* **54**, 5309 (1996).
- [4] T. Burnus, Z. Hu, M. W. Haverkort, J. C. Cezar, D. Flahaut, V. Hardy, A. Maignan, N. B. Brookes, A. Tanaka, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen and L. H. Tjeng. Valence, spin, and orbital state of Co ions in one-dimensional $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$: An x-ray absorption and magnetic circular dichroism study. *Phys. Rev. B* **74**, 245111 (2006).
- [5] E. V. Sampathkumaran, N. Fujiwara, S. Rayaprol, P. K. Madhu, and Y. Uwatoko. Magnetic behavior of Co ions in the exotic spin-chain compound $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ from ^{59}Co NMR studies. *Phys. Rev. B* **70**, 014437 (2004).
- [6] K. Takubo, T. Mizokawa, S. Hirata, J.-Y. Son, A. Fujimori, D. Topwal, D. D. Sarma, S. Rayaprol and E.-V. Sampathkumaran. Electronic structure of $\text{Ca}_3\text{Co}_x\text{O}_6$ ($x = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) studied by x-ray photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B* **71**, 073406 (2005).
- [7] M. J. R. Hoch, P. L. Kuhns, W. G. Moulton, A. P. Reyes, J. Wu, and C. Leighton. Spin dynamics in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. *Phys. Rev. B* **69**, 014425 (2004).
- [8] P. M. Botta, V. Pardo, D. Baldomir, C. de la Calle, J. A. Alonso, and J. Rivas. Dynamic magnetic behavior of BaCoO_3 quasi-one-dimensional perovskite. *Phys. Rev. B* **74**, 214415 (2006).
- [9] C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau. Magnetoresistance in the oxygen deficient $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.4}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) phases. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1421 (1997).
- [10] C. Frontera, J. L. García-Muñoz, A. Llobet, and M. A. G. Aranda. Selective spin-state switch and metal-insulator transition in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. *Phys. Rev. B* **65**, 180405R (2002).
- [11] N. R. Jana, Y. F. Chen, X. G. Peng. Size and shape-controlled magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) oxide nanocrystals via a simple and general approach. *Chem. Mater* **16**, 3931 (2004).
- [12] R. Al-Tuwirq, A. A. Al-Ghamdi, N. Abel-Aal, A. Umar, W. Mahmouda. Facile synthesis and optical properties of Co_3O_4 nanostructures by the microwave route. *Superlattice Microst.* **49**, 416-421(2011).

- [13] P. Nkeng, J. F. Koenig, P. Chartier, J. L. Gautier, G. Poillierat. Enhancement of surface areas of Co_3O_4 and NiCo_2O_4 electrocatalysts prepared by spray pyrolysis. *J. Elect. Chem.* **402**, 81-89 (1996).
- [14] X. Lou, J. Han, W. Chu, X. Wang, Q. Chen. Synthesis and photocatalytic property of Co_3O_4 nanorods. *Mater Sci Eng B* **137**, 368-371 (2007).
- [15] S. A. Makhlouf, Z. H. Bakr, K. I. Aly, M.S. Moustafa. Structural, electrical and optical properties of Co_3O_4 nanoparticles. *Superlattices and Microstructures* **64**, 107-117 (2013).
- [16] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press Inc., New York, 2001.
- [17] Y. Ikeda, J. Sugiyama, H. Nozaki, H. Itahara, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, G. D. Morris, D. Andreica, and A. Amato. Spatial inhomogeneity of magnetic moments in the cobalt oxide spinel Co_3O_4 . *Phys. Rev. B* **75**, 054424 (2007).
- [18] A. F. Lima, Interpretation of the optical absorption spectrum of Co_3O_4 with normal spinel structure from first principles calculations. *J. Phys. Chem. Solids*, **75**, 148-152 (2013).
- [19] V. Pardo, M. Iglesias, D. Baldomir, J. Castro, J.E. Arias. Geometry optimization and electronic structure of BaCoO_3 . *Solid State Communications* **128**, 101-106 (2003).
- [20] J. López Cacheiro, M. Iglesias, V. Pardo, D. Baldomir, J. E. Arias. Possible spin configurations and magnetism in BaCoO_3 perovskite. *Int. J. Quantum Chem.* **91**, 252 (2003).
- [21] K. Yamaura, H. W. Zandbergen, K. Abe, and R. J. Cava. Synthesis and Properties of the Structurally One-Dimensional Cobalt Oxide $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$). *J. Solid State Chem.* **146**, 96-102 (1999).
- [22] K. Yamaura, R. J. Cava. Magnetic, electric and thermoelectric properties of the quasi-1D cobalt oxides $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0, 0.2$). *Solid State Communications* **115**, 301-305 (2000).
- [23] Y. Takeda. Magnetic property in the system $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0 \sim 1$). *J. Solid State Chem.* **15**, 40 (1975).
- [24] G. A. Candela, A. H. Kahn, and T. Negas. Magnetic susceptibility of Co^{4+} (d^5) in octahedral and tetrahedral environments. *J. Solid State Chem.* **7**, 360 (1973).
- [25] M. Shimada, Y. Takeda, H. Taguchi, F. Kanamaru, and M. Koizumi. Growth of single crystals of $\text{BaFe}^{4+}\text{O}_3$ (12L), $\text{BaNi}^{4+}\text{O}_3$ (2L) and $\text{BaCo}^{4+}\text{O}_3$ (2L) under high oxygen pressure. *J. Cryst. Growth* **29**, 75 (1975).

- [26] V. Pardo, J. Rivas, D. Baldomir, M. Iglesias, P. Blaha, K. Schwarz, and J. E. Arias. Magnetic structure and orbital ordering in BaCoO₃ from first-principles calculations. *Phys. Rev. B* **70**, 144422 (2004).
- [27] W. C. Koehler and E. O. Wollan, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 100 (1957).
- [28] R. R. Heikes, R. C. Miller, and R. Mazelsky. *Physica* **30**, 1600 (1964).
- [29] J. Wu and C. Leighton. Glassy ferromagnetism and magnetic phase separation in La_{1-x}Sr_xCoO₃. *Phys. Rev. B* **67**, 174408 (2003).
- [30] M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, J. Baier, M. Cwik, K. Berggold, H. Kierspel, O. Zabara, A. Freimuth, and T. Lorenz. Structure, magnetization, and resistivity of La_{1-x}M_xCoO₃ (A = Ca, Sr, and Ba). *Phys. Rev. B* **69**, 094417 (2004).
- [31] B. D. Cullity. *Introduction to magnetic materials*. Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1972.
- [32] B. N. Figgis. *Introduction to ligand fields*. Interscience Publishers, Australia.
- [33] Disponível em: <http://www.chemistry.iitkgp.ac.in/faculty/PP/lecturers/CFT%202007.ppt>
- [34] Disponível em:
<http://faculty.uml.edu/ndeluca/84.334/topics/coordination%20chemistry%20ii.ppt>
- [35] Disponível em:
<http://cheminnerweb.ukzn.ac.za/Files/CHEM310/Chem310%20part%203.ppt>
- [36] C. J. Brinker, G. W. Scheres. *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. First edition. Academic Press, San Diego, 1990.
- [37] R. S. Hiratsuka, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova*, 171-180 (1995).
- [38] H. Schmidt. Chemistry of material preparation by the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids* **100**, 51-64 (1988).
- [39] S. R. Janasi, D. Rodrigues, F. J. G. Landgraf, and M. Emura. Magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders as a function of synthesis conditions. *IEEE Trans. Mag.* **36**, 5 (2000).
- [40] L. Bleicher, J. M. Sasaki, C. O. P. Santos. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. *J. Appl. Cryst.* **33**, 1189 (2000).
- [41] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.* **2**, 65-71 (1969).
- [42] R. Guinebretiére, *X-Ray Diffraction by polycrystalline materials*. First ed. [S.1]: Iste ltd., 2007.

- [43] R. W. James. *The optical principles of the diffraction of X-rays*. London: G. Bell and Sons Ltd, 1962.
- [44] A. Ektessabi. *Applications of Synchrotron Radiation*. 1 ed. Editora Springer, New York, 2007.
- [45] M. Newville. *Tutorial*. Consortium for Advanced Radiation Sources. University of Chicago, Ilinois, 2004.
- [46] S. M. Rezende. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. [S.1.], Livraria da Física, 2004.
- [47] W. L. Roth. The magnetic structure of Co_3O_4 . *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 1-10 (1964).
- [48] J. M. Hastings, L. M. Corliss. An antiferromagnetic transition in zinc ferrite. *Phy. Rev.* **102**, 1460 (1956).
- [49] W. Schiessl, W. Potzel, H. Karzel, M. Steiner, G. M. Kalvius, A. Martin, M. K. Krause, I. Halevy, J. Gal, W. Schafer, G. Will, M. Hillberg, R. Wappling. Magnetic properties of the ZnFe_2O_4 spinel. *Phy. Rev. B* **53**, 9143 (1996).
- [50] H. Akamatsu, Y. Zong, Y. Fujiki, K. Kamiya, K. Fujita, S. Murai, and K. Tanaka. Structural and magnetic properties of CdFe_2O_4 thin films fabricated via sputtering method. *IEEE Trans. Magn.* **44**, 11 (2008)
- [51] S. H. Lee, C. Broholm, T. H. Kim, W. Ratcliff, and S. W. Cheong. Local spin resonance and spin-peierls-like phase transition in a geometrically frustrated antiferromagnetic. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3718 (2000).
- [52] L. Kumar, M. Kar. Influence of Al^{3+} ion concentration on the crystal structure and magnetic anisotropy of nanocrystalline spinel cobalt ferrite. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 2042-2048 (2011).
- [53] A. P. Ramirez. Thermodynamic measurements on geometrically frustrated magnets *J. Appl. Phys.* **70**, 5952 (1992).
- [54] V. Fritsch et al. Spin and Orbital Frustration in MnSc_2S_4 and FeSc_2S_4 . *Phys. Rev. Lett.* **92**, 116401 (2004).
- [55] P. K. Baltzer et al. Exchange Interactions in Ferromagnetic Chromium Chalcogenide Spinel. *Phys. Rev.* **151**, 367 (1966).
- [56] A. H. Cooke et al. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **250**, 97 (1959).
- [57] G. Ferey et al. Competing Spin Interactions and Frustration Effects in Fluorides *Rev. Chim. Miner.* **23**, 474 (1986).
- [58] P. Dutta, M. S. Seehra, S. Thota and J. Kumar. A comparative study of the magnetic properties of bulk and nanocrystalline Co_3O_4 . *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 015218 (2008).

- [59] C. B. R. Jesus, E. C. Mendonça, L. S. Silva, W. S. D. Folly, C. T. Meneses, and J. G. S. Duque. Weak ferromagnetic component on the bulk ZnFe_2O_4 compound, *J. Mag. Mag. Materials* **350**, 47 (2014).
- [60] H. Asakura, T. Shishido, S. Yamazoe, K. Teramura, and T. Tanaka. Structural Analysis of Group V, VI, and VII Metal Compounds by XAFS. *J. Phys. Chem. C* **115**, 23653-23663 (2011).
- [61] M. A. Garcia, F. Jiménez-Villacorta, A. Quesada, J. de la Venta, N. Carmona, I. Lorite, J. Liopis, and J. F. Fernández. Surface magnetism in $\text{ZnO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ mixtures. *J. Appl. Phys.* **107**, 043906 (2010).
- [62] T. Yamamoto. X-ray absorption spectra of 3d metal compounds: electric dipole or quadrupole? *X-Ray Spectrom.* **37**, 572-584 (2008).
- [63] M. X. Ma, Z. Y. Pan, L. Guo, J. H. Li, Z. Y. Wu and S. H. Yang. Porous cobalt oxide nanowires: Notable improved gas sensing performances. *Chin Sci Bull.* **57**, 4019-4023 (2012).
- [64] M. Parras, A. Varela, H. Seehofer, and J.M. González-Calbet. HREM Study of the $\text{BaCoO}_{3.8}$ System: Evidence for a New 5H Phase. *J. Solid State Chem.* **120**, 327 (1995).
- [65] A.J. Jacobson, and J.L. Hutchison. An investigation of the structure of $12\text{HBaCoO}_{2.6}$ by electron microscopy and powder neutron diffraction. *J. Solid State Chem.* **35**, 334 (1980).
- [66] K. Boulahya, M. Parras, J. M. Gonzalez-Calbet, U. Amador, J. L. Martinez, V. Tissen, and M.T. Fernandez-Diaz. Ferromagnetism in $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{O}_{14}$: A structural, transport, thermal, and magnetic study. *Phys. Rev. B* **71**, 144402 (2005).
- [67] H. Nozaki, M. Janoschek, B. Roessli, J. Sugiyama, L. Keller, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, G. D. Morris, T. Takami, and H. Ikuta. Neutron diffraction and μSR study on the antiferromagnet BaCoO_3 . *Phys. Rev. B* **76**, 014402 (2007).
- [68] S. Hebert, V. Pralong, D. Pelloquin, A. Maignan. Hexagonal perovskite cobaltites: Unconventional magnetism at low temperature. *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, 394-399 (2007).
- [69] P. M. Botta, V. Pardo, D. Baldomir, C. de la Calle, J. A. Alonso, and J. Rivas. Dynamic magnetic behavior of BaCoO_3 quasi-one-dimensional perovskite. *Phys. Rev. B* **74**, 214415 (2006).
- [70] V. Pardo, J. Rivas, D. Baldomir, M. Iglesias, P. Blaha, K. Schwarz, and J. E. Arias. Evidence for magnetic clusters in BaCoO_3 . *Phys. Rev. B* **70**, 212404 (2004).
- [71] V. Pardo, J. Rivas, and D. Baldomir. Effects of Sr doping on the magnetic properties of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{CoO}_3$. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 202507 (2005).

- [72] D. Phelan, D. Louca, S. Rosenkranz, S. H. Lee, Y. Qiu, P. J. Chupas, R. Osborn, H. Zheng, J. F. Mitchell, J. R. D. Copley, J. L. Sarrao, and Y. Moritomo. Nanomagnetic Droplets and Implications to Orbital Ordering in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 027201 (2006).
- [73] E. L. Nagaev. *Colossal Magnetoresistance and Phase Separation in Magnetic Semiconductors*. Imperial College Press, London, 2002.
- [74] E. Dagotto. *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*. Springer, Berlin, 2003.
- [75] P.M. Botta, V. Pardo, C. de la Callec, D. Baldomira, J.A. Alonso, J. Rivas. Ferromagnetic clusters in polycrystalline BaCoO_3 . *J. Mag. Mag. Materials* **316**, e670–e673 (2007).
- [76] B. K. Teo. *EXAFS: basic principles and data analyses*. Springer-Verlag, Berlin, 1986.

APÊNDICE A

A.1 - Espectros de XAS das amostras Co_3O_4 nanoestruturadas

As Figuras A.1 – A.3 apresentam os espectros de absorção obtidos na borda K do cobalto na região XANES, bem como a transformada de Fourier (TF) do sinal de EXAFS para o restante da série de amostras. Nos insertes é mostrada uma ampliação da região pré-borda.

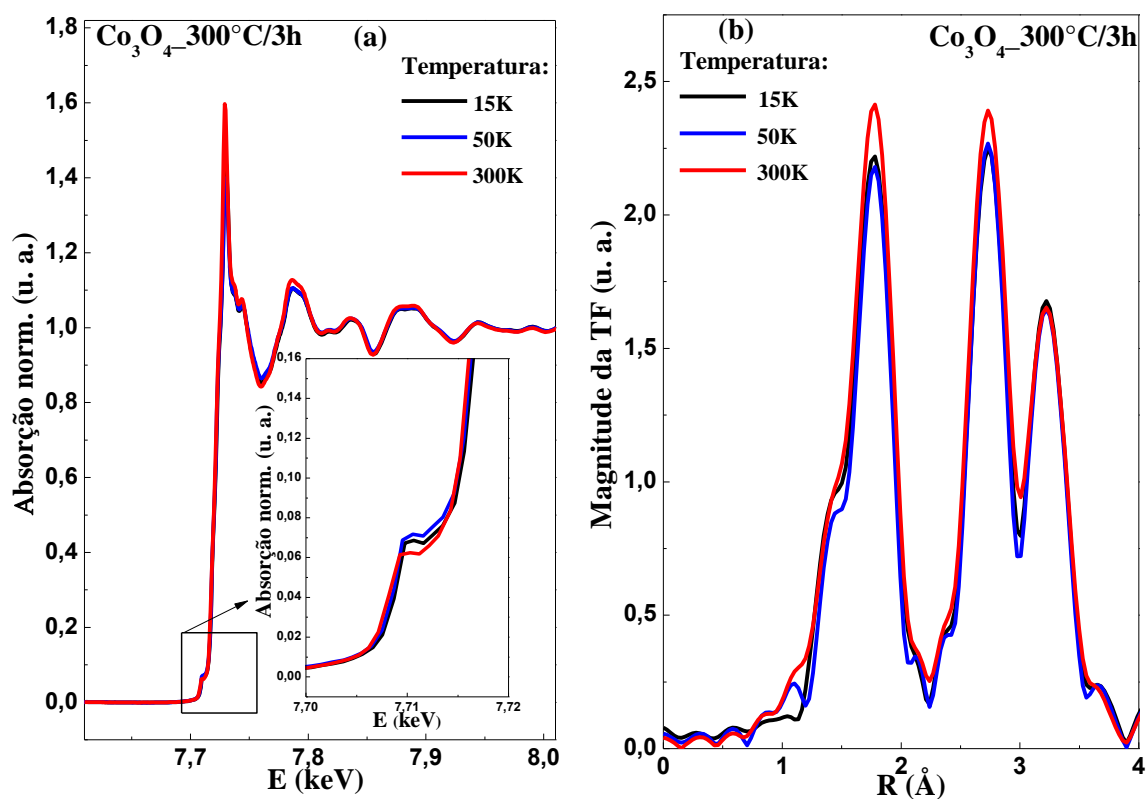


Figura A.1: (a) Espectros de XAS e (b) Magnitude da TF do sinal EXAFS, obtidos a diferentes temperaturas para a amostra de Co_3O_4 tratada a 300° C/30min na forma nanoestruturada.

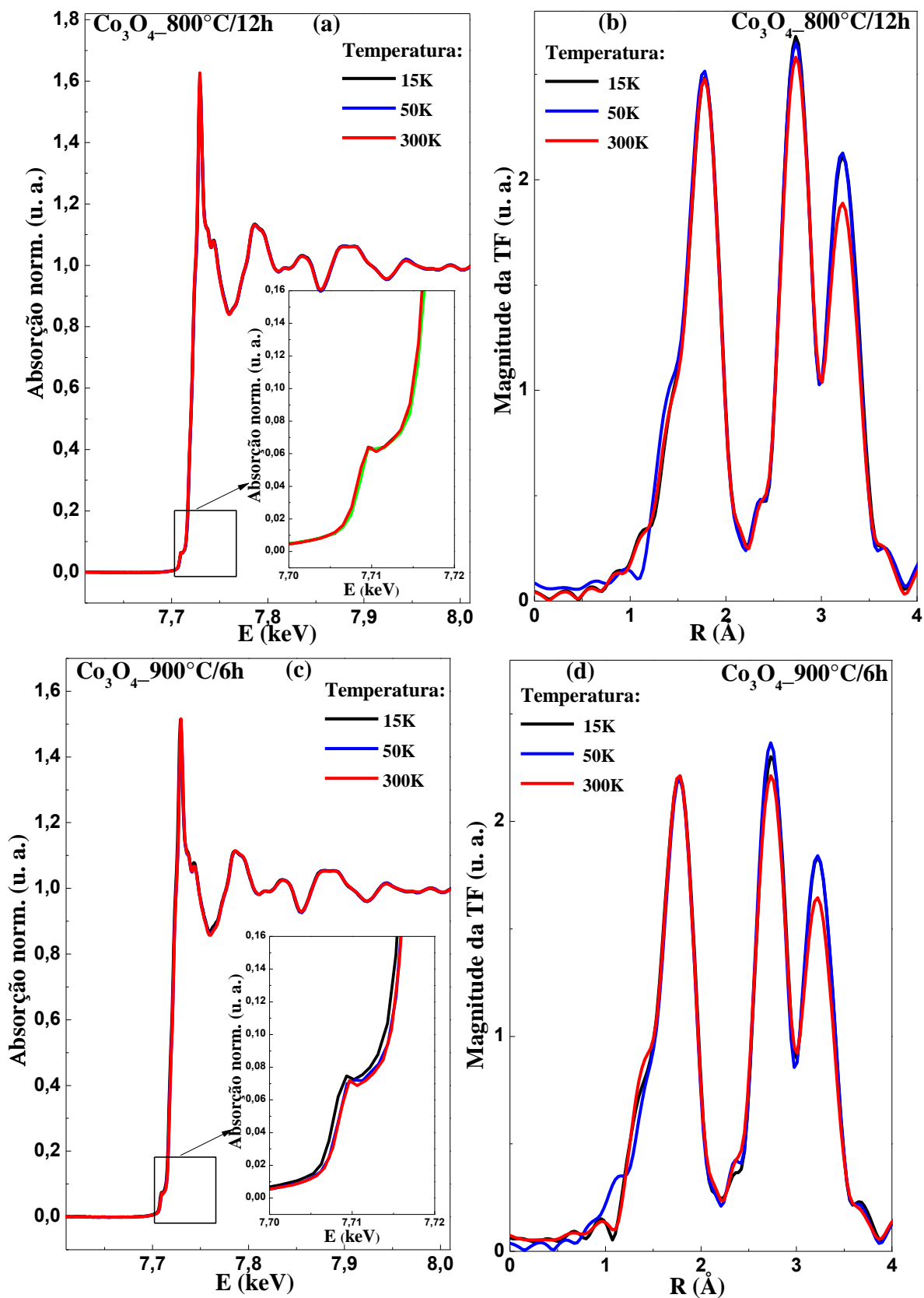


Figura A.2: Espectros de XAS obtidos a diferentes temperaturas para as amostras de Co_3O_4 tratadas a (a) 800 °C/12h e (c) 900 °C/6h. Magnitude da TF do sinal EXAFS, obtidos a diferentes temperaturas para as amostras de Co_3O_4 tratadas a (b) 800 °C/12h e (d) 900 °C/6h na forma nanoestruturada.

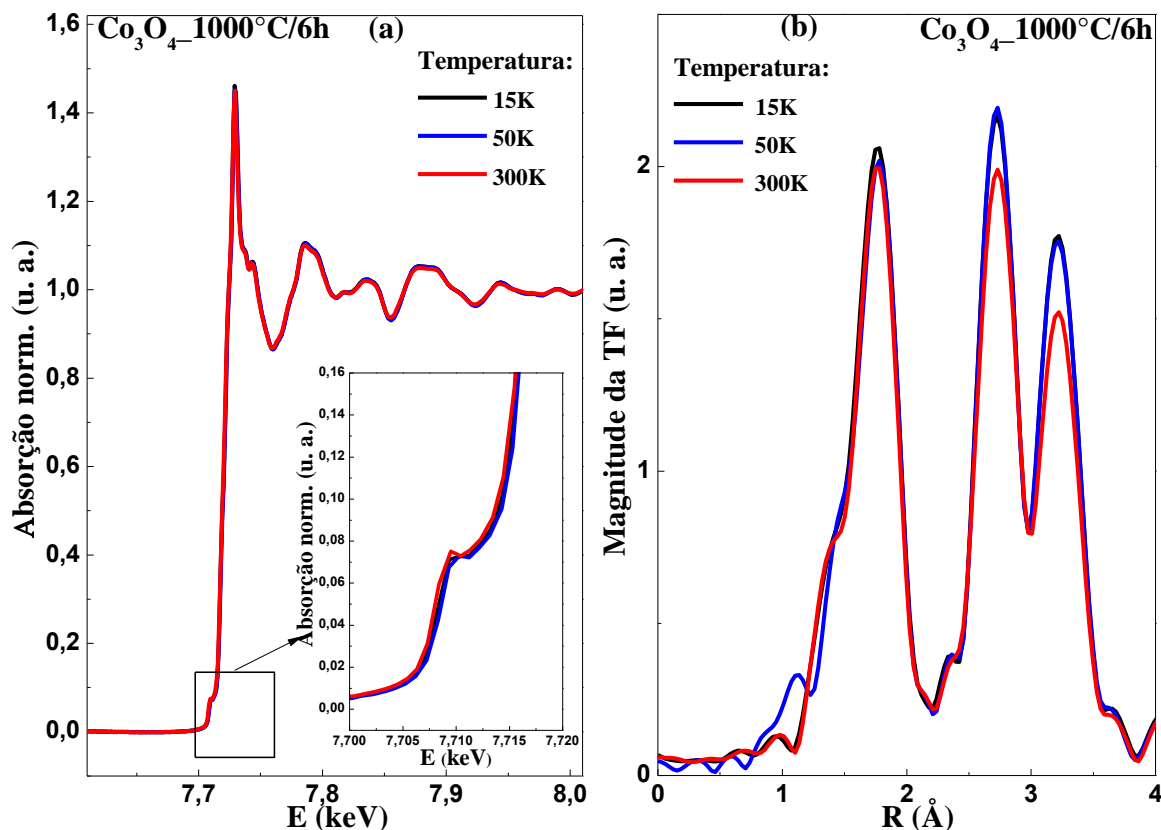


Figura A.3: (a) Espectros de XAS e (b) Magnitude da TF do sinal EXAFS, obtidos a diferentes temperaturas para as amostras de Co_3O_4 tratadas a $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$.

Foi realizado um ajuste teórico através da transformada de Fourier dos espectros de absorção. Os ajustes teóricos foram feitos utilizando o programa *Artemis*, que também faz parte do pacote IFEFIT [45]. Para realização do ajuste tomou-se uma *TF* para uma região de $\Delta K = 2 - 13,84 \text{ \AA}^{-1}$ $\Delta R = 1 - 3 \text{ \AA}$ usando uma janela do tipo *Hanning*. O peso *K* utilizado foi 2, seguindo o procedimento descrito por Teo [76]. Como mencionado anteriormente a *TF* do primeiro pico corresponde à primeira camada de vizinhos. O ajuste foi realizado usando os parâmetros atômicos (cristalográficos) de uma amostra padrão de Co_3O_4 , para obtenção dos parâmetros estruturais das amostras analisadas. Como pode ser observado há uma sobreposição, no segundo pico da *TF*, da segunda e terceira esfera de coordenação. Além disso, a remoção do *background* dos espectros de absorção dificulta a simulação para extrair informações. Por estes motivos, nos concentramos na análise da primeira camada de coordenação (Co - O). Para obtenção dos parâmetros estruturais, tais como número de vizinhos (*N*), distância entre primeiros vizinhos (*R*) e fator de *Debye - Waller* (σ^2), o primeiro pico da transformada de Fourier foi isolado. A *TF* do pico isolado resulta no sinal de EXAFS referente à primeira esfera de coordenação. A figura A.4 apresenta um típico ajuste obtido para as amostras.

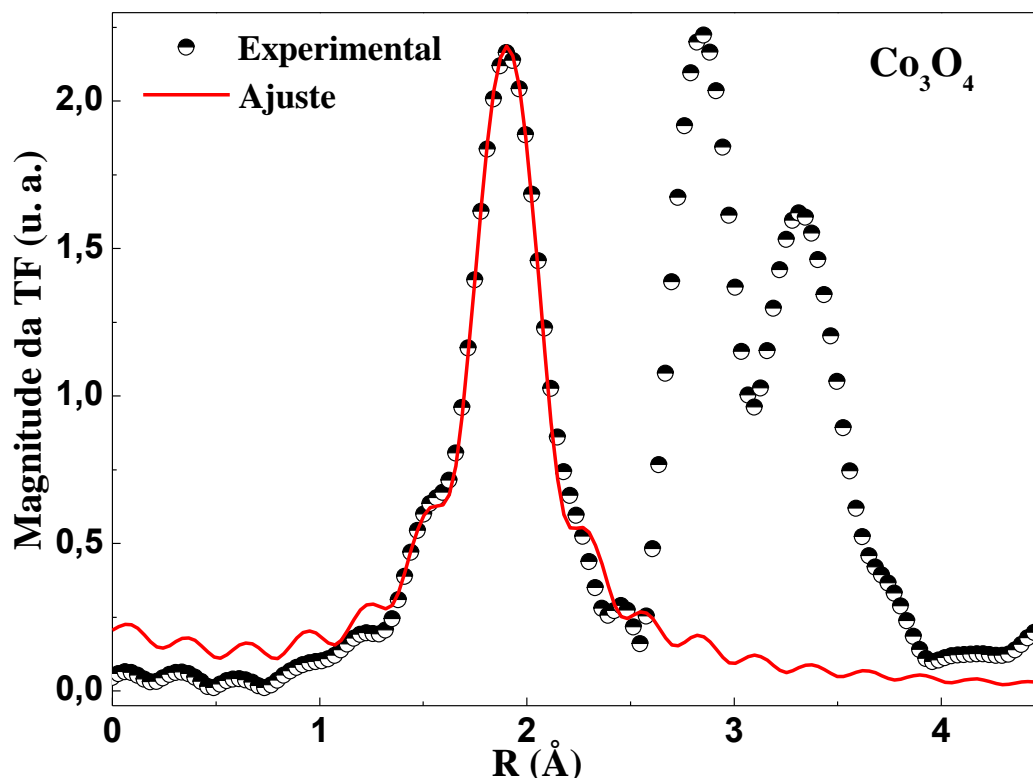


Figura A.4: Típico ajuste da primeira camada de coordenação para as amostras de Co_3O_4 .

Os parâmetros obtidos dos ajustes são apresentados na Tabela A.1. Os valores obtidos para as distancias dos primeiros vizinhos estão bem próximos do valor esperado. Os baixos valores do fator de *Debye – Waller* que está relacionado à desordem térmica e estrutural significam que nossas amostras não são muito desordenadas. Não sendo possível detectar nenhuma tendência em função da temperatura para estes compostos.

Tabela A.1: Parâmetros obtidos dos ajustes do primeiro pico das TF's dos espectros de absorção.

Amostra	Temperatura de medida	N	R (Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$
Co_3O_4 - 300°C-30m	15 K	4	1,9151	0,0024
	50 K	4	1,9168	0,0020
	300 K	4	1,9141	0,0026
Co_3O_4 - 300°C-3h	15 K	4	1,9140	0,0022
	50 K	4	1,9135	0,0010
	300 K	4	1,9167	0,0020
Co_3O_4 - 500°C-3h	15 K	4	1,9133	0,0022
	50 K	4	1,9164	0,0019
	300 K	4	1,9167	0,0020
Co_3O_4 - 700°C-3h	15 K	4	1,9176	0,0018
	50 K	4	1,9178	0,0017
	300 K	4	1,9174	0,0021
Co_3O_4 - 800°C-12h	15 K	4	1,9180	0,0019
	50 K	4	1,9157	0,0024
	300 K	4	1,91712	0,0019

Co ₃ O ₄ - 900°C-6h	15 K	4	1,91384	0,0022
	50 K	4	1,91585	0,0017
	300 K	4	1,91697	0,0025
Co ₃ O ₄ - 1000°C-6h	15 K	4	1,91327	0,0024
	50 K	4	1,91705	0,0018
	300 K	4	1,91480	0,0023
Co ₃ O ₄ - massivo	15 K	4	1,92018	0,0025
	50 K	4	1,92074	0,0017
	300 K	4	1,91914	0,0019

A.2 - Padrões de DRX do sistema de amostras Ba_xA_{1-x}CoO₃

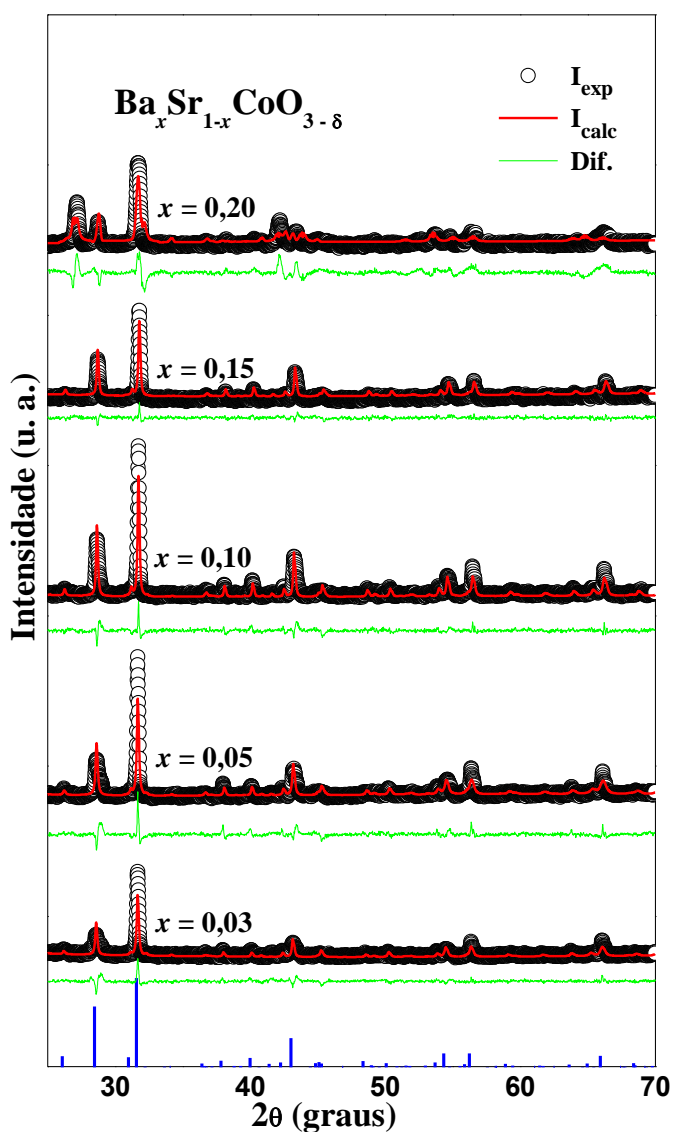


Figura A.5: Padrões de difração de raios X para as amostras $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ sintetizadas usando o método de reação do estado sólido. As linhas sólidas em vermelho e verde significam o padrão calculado e a sua diferença com o resultado experimental, respectivamente. As barras verticais em azul indicam o padrão de difração encontrado na literatura para o composto $12H\text{-BaCoO}_{2,6}$.

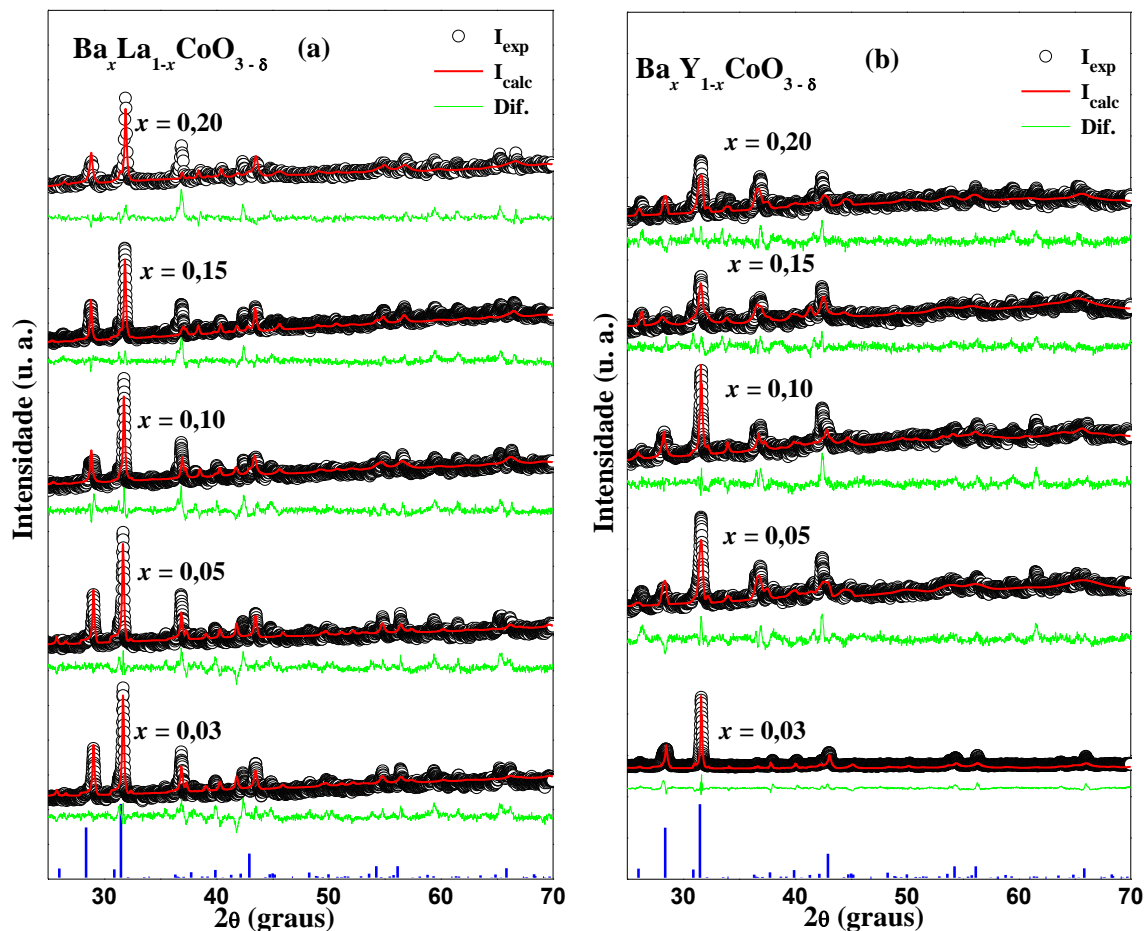


Figura A.6: Padrões de difração de raios X para as amostras (a) $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ e (b) $\text{Ba}_x\text{Y}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ sintetizadas usando o método de reação do estado sólido. As linhas sólidas em vermelho e verde significam o padrão calculado e a sua diferença com o resultado experimental, respectivamente. As barras verticais em azul indicam o padrão de difração encontrado na literatura para o composto $12H\text{-BaCoO}_{2.6}$.

Os padrões de difração de raios X obtidos para a série de amostras $\text{Ba}_x\text{A}_{1-x}\text{CoO}_3$ estão ilustrados nas Figuras A.5 e A.6. Também é mostrado nas figuras o padrão calculado via refinamento *Rietveld*, bem como a diferença entre o padrão calculado e experimental, linha sólida em vermelho e verde, respectivamente. As barras verticais em azul indicam o padrão de difração encontrado na literatura. O refinamento foi realizado com o padrão da fase $12H\text{-BaCoO}_{2.6}$ encontrado na literatura. No entanto, não foi possível obter um bom refinamento para as amostras, apesar dos fatores de qualidade do refinamento não serem consideravelmente ruins (ver tabelas A.2 e A.3), deve-se também levar em conta se o padrão teórico realmente se ajusta ao experimental, bem como a diferença obtida entre os mesmos.

Tabela A.2: Parâmetros de qualidade (R_p , R_{WP} e χ^2) obtidos do refinamento Rietveld para as amostras $Ba_xA_{1-x}CoO_3$ (A = Sr, La e Y).

$Ba_{1-x}A_xCoO_3$		R_p (%)	R_{WP} (%)	χ^2 (%)
x	A			
0,03	Sr	4,06	5,86	1,63
0,05	Sr	3,89	5,88	1,99
0,10	Sr	3,08	4,35	1,55
0,15	Sr	2,96	3,84	1,21
0,20	Sr	4,85	8,20	3,08
0,03	La	2,50	3,40	1,81
0,05	La	2,38	3,28	1,77
0,10	La	2,53	3,59	1,83
0,15	La	2,21	3,28	1,65
0,20	La	2,70	4,28	2,02
0,03	Y	4,04	5,70	2,19
0,05	Y	2,19	3,08	1,70
0,10	Y	1,94	2,76	1,55
0,15	Y	1,97	2,65	1,44
0,20	Y	1,81	2,52	1,44

Tabela A.3: Parâmetros estruturais (parâmetros de rede e frações das fases) obtidos do refinamento Rietveld $Ba_xA_{1-x}CoO_3$ (A = Sr, La e Y).

$Ba_{1-x}A_xCoO_3$		Parâmetros de Rede (Å)		Quantificação de Fases		Parâmetros de Rede (Å)	
x	A	$a = b$	c	$BaCoO_3$	$BaCoO_{2,6}$	$a = b$	c
0,03	Sr	-	-	-	1,00	5,6555(1)	28,4122(1)
0,05	Sr	-	-	-	1,00	5,6521(1)	28,3607(1)
0,10	Sr	-	-	-	1,00	5,6521(1)	28,2790(1)
0,15	Sr	-	-	-	1,00	5,6427(1)	28,3380(1)
0,20	Sr	-	-	-	1,00	5,6349(1)	28,2950(1)
0,03	La	-	-	-	1,00	5,6493(1)	27,6627(1)
0,05	La	-	-	-	1,00	5,6485(1)	27,6619(1)
0,10	La	-	-	-	1,00	5,6469(1)	28,0875(1)
0,15	La	-	-	-	1,00	5,6259(1)	28,1672(1)
0,20	La	-	-	-	1,00	5,6099(1)	27,9954(1)
0,03	Y	-	-	-	1,00	5,6560(1)	28,5143(1)
0,05	Y	-	-	-	1,00	5,6864(1)	28,8690(1)
0,10	Y	-	-	-	1,00	5,6903(1)	29,0462(1)
0,15	Y	-	-	-	1,00	5,7931(1)	29,7022(1)
0,20	Y	-	-	-	1,00	5,7104(1)	28,9550(1)

Publicações no período do doutorado

- [1] **M. P. Oliveira**, L. S. Silva, S. G. Mercena, A. A. Coelho, C. T. Meneses and J. G. S. Duque. Partial Quenching of the Magnetic Moments in Polycrystalline $\text{Co}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})_2\text{O}_4$ Samples ($0 \leq x \leq 0.35$). *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **30**, 587-591 (2016).
- [2] **M. P. Oliveira**, S. G. Mercena, C. T. Meneses, P. G. Pagliuso, and J. G. S. Duque. Phase Coexistence and Magnetic Behavior in Low-Dimensional Hexagonal Cobaltites $\text{Ba}_x\text{A}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ (A = Ca or Mg and $0 \leq x \leq 0.20$) (Submetido: *Journal of Alloys and Compounds*).
- [3] **M. P. Oliveira**, C.B.R. Jesus, R. J. S. Lima, E.C. Mendonça, S.G. Mercena, C.T. Meneses, J.G.S. Duque. Influence on structural and magnetic properties of Co_3O_4 nanoparticles with the addition of chelating agent (Submeter).